ANNALEN
DER
PHYSIK

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH
F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF,
G. u. E. WIEDEMANN, P. DRUDE

VIERTE FOLGE

BAND 75
DER GANZEN REIHE 380. BAND

KURATORIUM:
M. PLANCK, E. WARBURG

UNTER MITWIRKUNG
DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT
HERAUSGEGEBEN VON

W. WIEN UND M. PLANCK

MIT NEUN TAFELN UND
DEM BILDNIS VON L. W. GILBERT

1 9 2 4

LEIPZIG · VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

S 85

Anon 7d.
J.E.S.
5.75

WITHDRAWN
from
OBERLIN COLLEGE
LIBRARY

Inhalt.

Vierte Folge. Band 75.

Siebzehntes Heft.

		Seite
1.	R. Gans. Die Farbe des Meeres	1
2.	G. Borelius und C. H. Johansson. Ausdehnungsmessungen bei tiefen Temperaturen mit Doppelspiegeldilatometer	23
3.	P. Wallerath. Beitrag zur Erweiterung und Verbesserung des Systems sekundärer Wellenlängennormalen	37
4.	Hermann Krefft. Über den Dopplereffekt an Kanalstrahlen von Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff	75
5.	Mieczyslaw Jeżewski. Zur Veröffentlichung des Hrn. W. Kast: „Anisotropie der flüssigen Kristalle bezüglich ihrer Dielektrizitätskonstanten und ihrer elektrischen Leitfähigkeit“	108

Ausgegeben im August 1924.

Achtzehntes Heft.

1.	Rudolf Tomaschek. Über die Phosphoreszenzeigenschaften der seltenen Erden in Erdalkaliphosphoren. I	109
2.	Sven Holgersson und Ernst Sedström. Experimentelle Untersuchungen über die Gitterstruktur einiger Metallegierungen	143
3.	L. A. Sommer. Über das Funkenspektrum des Cäsiums	163
4.	M. v. Laue und Nikhilranjan Sen. Über die Berechnung des Potentialabfalles in den von glühenden Metallen ausgesandten Ionen und Elektronengasen	182
5.	B. Walter. Beugungsfransen an Spaltaufnahmen mit Röntgenstrahlen (2. Mitteilung). Hierzu Tafel I	189
6.	M. La Rosa. Das ballistische Prinzip in der Fortpflanzung des Lichtes und einige neuere Untersuchungen von Hrn. Rudolph Tomaschek	195
7.	Hanns Jung. Über elektrodenlose Ringentladung	201
8.	G. Tammann. Über die Atomverteilung in Mischkristallreihen	212

Ausgegeben im August 1924.

Neunzehntes Heft.

Seite

1. A. Becker: Über die durch α-Strahlen erregte Elektronenemission 217
2. L. Holborn: Über die Kolbenbewegung der Druckwage . . 276
3. A. Wigand und T. Schlomka: Die Messung elektrischer Spannungen vom Motorluftfahrzeug aus 279
4. E. Rupp: Über Ausleuchtung der Phosphore durch magnetische und elektrische Felder 326

Ausgegeben im September 1924.

Zwanzigstes Heft.

1. Gerhard C. Schmidt: Über Atomstrahlen 337
2. E. Rupp: Über Phosphoreszenzerregung durch Hochfrequenzstrahlen 369
3. George Jaffé: Über den Einfluß der Diffusion auf nahezu gesättigte Ströme 391
4. Franz Zeilinger: Gastheoretische Berechnung der Brownschen Bewegung 403
5. W. Arkadiew: Reflexion elektromagnetischer Wellen an Hertzschen Gittern 426
6. A. Becker: Über die Erzeugung und Untersuchung mittelschneller Kathodenstrahlen 435
7. Erich Kretschmann: Berichtigung zu der Abhandlung: „Grundlagen einer Theorie der Supraleitfähigkeit“ 448

Ausgegeben im Oktober 1924.

Einundzwanzigstes Heft.

1. Carl Ramsauer: Über den unmittelbaren Nachweis der elektrischen Erdladung 449
2. A. Glaser: Über eine neue Erscheinung am Diamagnetismus der Gase 459
3. Karl Lang: Messung von Röntgennormalen. (Hierzu Tafel II) 489
4. Hermann Krefft: Der Dopplereffekt an Kanalstrahlen des Wasserstoffs. Nachtrag 513
5. Arthur v. Hippel: Die Theorie des Thermomikrophons . . 521
6. Ernst Sedström: Zur Kenntnis der Gold-Kupfer-Legierungen 549
7. Richard Becker: Über die strenge Gültigkeit des Gleichverteilungssatzes bei Oszillatoren und Rotatoren. (Bemerkung zu einer Arbeit von Georg Jaffé) 556

Ausgegeben im Oktober 1924.

Zweiundzwanzigstes Heft.

Seite

1. Rudolf Tomaschek: Über die Phosphoreszenzeigenschaften der seltenen Erden in Erdalkaliphosphoren. II. 561
2. Paul Fröhlich: Weitere Beobachtungen über die Gültigkeitsgrenze des geometrischen Gesetzes der Lichtbrechung . . . 598
3. H. J. Spanner: Über die thermische Emission elektrisch geladener Teilchen 609
4. Friedrich Kottler: Zur Theorie der Beugung an schwarzen Schirmen. (Erwiderung auf die Bemerkungen von E. Maey und A. Rubinowicz) 634
5. Aloys Müller: Über die Form des blauen Himmels . . . 653
6. W. Busse: Über Schallgeschwindigkeit und Verhältnis der spezifischen Wärmen von organischen Flüssigkeiten 657
7. Agate Carst: Über das kontinuierliche Wasserstoffspektrum 665

Ausgegeben im November 1924.

Dreiundzwanzigstes Heft.

1. Max Planck. Zur Quantenstatistik des Bohrschen Atommodells 673
2. G. Bakker. Zur Thermodynamik der Kapillarschicht . . . 685
3. A. March. Kontinuierliches Röntgenspektrum und Planecksches Strahlungsgesetz 711
4. K. F. Niessen. Ableitung des Planckschen Strahlungsgesetzes für Atome mit zwei Freiheitsgraden 743

Ausgegeben im Dezember 1924.

Vierundzwanzigstes Heft.

Bildnis von L. W. Gilbert.

1. A. Becker: Über die Elektronenemission der Metalle. I . . 781
2. E. H. L. Meyer: Dielektrizitätskonstante und chemische Konstitution bei organischen Flüssigkeiten 801
3. G. H. Livens: Die Gansssche Theorie des Dia-, Para- und Metamagnetismus 819
4. Was. Shoulejkin: Die Farbe des Meeres 825
5. P. O. Pedersen: Über den elektrischen Funken. II. Teil: Experimentelle Untersuchungen über Funkenverzögerung und Funkenbildung. (Hierzu Tafel III bis IX) 827
6. F. v. Rautenfeld: Berichtigung und Nachtrag zu meiner Abhandlung „Zur Elektrizitätsleitung in Kristallen“ 848
7. Gesetz über die Temperaturskale und die Wärmeeinheit. Vom 7. August 1924 851

Ausgegeben im Dezember 1924.

Nachweis zu den Figurentafeln.

Tafel I. B. Walter.
„ II. Karl Lang.
„ III bis IX. P. O. Pedersen.

1924. № 17.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 75.

1. *Die Farbe des Meeres;* *von R. Gans.*

Der Meinung Lord Rayleighs[1]), daß die dunkelblaue Farbe der tiefen See sich einfach durch Reflektion des blauen Himmels erklärt, stellte Raman[2]) die fraglos richtige Behauptung gegenüber, daß die Erscheinung durch molekulare Zerstreuung des Sonnenlichts (Tyndalleffekt) an den Wasserteilchen hervorgerufen wird, wobei aber die wahre Absorption des Wassers wesentlich mitspielt. Diese Gedanken hat Ramanathan[3]) auf Anregung Ramans weiter verfolgt.

Wenn wir das Problem noch einmal in Angriff nehmen, so geschieht es, um die Frage etwas eingehender zu behandeln, als es die beiden indischen Physiker getan haben. Diese haben sich nämlich auf normale Incidenz der Strahlen (Sonne im Zenit) sowie Beobachtung in normaler Richtung zur Wasseroberfläche beschränkt und haben, was mehr ins Gewicht fällt, nur die Lichtzerstreuung erster Ordnung berücksichtigt.

Wir wollen die Aufgabe allgemeiner anfassen. Die Sonnenstrahlen fallen unter einem beliebigen Winkel auf die Wasseroberfläche, werden dort zum Teil reflektiert und dringen zum Teil ins Wasser ein. Hier werden sie molekular zerstreut und zwar mehrfach, sowie, je nach dem Spektralbereich, mehr oder weniger absorbiert, d. h. in Wärme verwandelt. Der Rest kommt als diffuses Licht an die Oberfläche zurück, erleidet dort zum Teil eine innere Reflektion, und zwar je nach der Neigung der Strahlen gegen die Vertikale partielle oder totale Reflektion, zum Teil tritt er in die Luft aus.

Ist die Intensität des einfallenden Lichts als Funktion der Wellenlänge gegeben, so ist für jeden Austrittswinkel die

1) Lord Rayleigh, Cientific Papers 5. S. 540 (mir unzugänglich).

2) C. V. Raman, Proc. Roy. Soc. (A) 101. S. 64. 1922; vgl. auch „Molecular Diffraction of Light", Calcutta 1922. S. 64 ff.

3) K. R. Ramanathan, Phil. Mag. 46. 1923. S. 453.

Intensität des diffusen Lichts zu berechnen, und da dieses kein natürliches Licht ist, so handelt es sich sowohl um die Intensitäten der in der Austrittsebene wie auch der senkrecht zu ihr polarisierten Strahlung.

§ 1. Die Zerstreuung erster Ordnung.

Es wird nützlich sein, zuerst nur die Zerstreuung erster Ordnung zu betrachten, d. h. den Tyndalleffekt, der durch die einfallende Strahlung erregt wird, aber die Abbeugung zu vernachlässigen, welche das einmal diffus gemachte Licht auf seinem Wege im Innern des Meeres erfährt.

Die Sonne habe die Zenitdistanz α. Die Einfallsebene machen wir zur xz-Ebene, und zwar sei die positive z-Achse, deren Ursprung in der Wasseroberfläche liegen möge, vertikal nach unten gerichtet.

Den einfallenden Strahl der Intensität J_0 zerlegen wir in zwei Bestandteile der Intensitäten $J_0/2$, die parallel und senkrecht zur Einfallsebene polarisiert sind, und behandeln zunächst den Fall (p) des parallel der Einfallsebene polarisierten Bestandteils des Sonnenlichts.

Die Primärwelle hat im Innern des Wassers den elektrischen Vektor:

$$\mathfrak{E}_y^0 = De^{-\frac{k+k'}{2}\frac{z}{\cos\beta}} e^{i\nu\left(t-\frac{\sqrt{\varepsilon}}{c}(x\sin\beta+z\cos\beta)\right)}, \tag{1}$$

wo

$$\sin\beta = \frac{\sin\alpha}{n}. \tag{2}$$

$n = \sqrt{\varepsilon}$ ist der Brechungsexponent des Wassers, k der Koeffizient der durch Lichtzerstreuung hervorgerufenen scheinbaren Absorption, k' der der Verwandlung in Wärme entsprechende Absorptionskoeffizient.

Diese einfallende Welle erzeugt zerstreutes Licht, das sich — etwa nach Lorentz[1]) — aus dem Hertzschen Vektor:

$$\mathfrak{Z} = \frac{1}{4\pi}\int \frac{\Delta\varepsilon'}{\varepsilon' r}\mathfrak{E}\left(t-\frac{r\sqrt{\varepsilon'}}{c}\right)d\tau, \tag{3}$$

mittels der Gleichungen:

---

1) H. A. Lorentz, Les théories statistiques en thermodynamique, Leipzig und Berlin 1916. S. 88.

(4) $$\mathfrak{E} = \text{grad div}\,\mathfrak{Z} - \frac{\varepsilon'}{c^2}\frac{\partial^2 \mathfrak{Z}}{\partial t^2}; \quad \mathfrak{H} = \frac{\varepsilon'}{c}\,\text{rot}\,\frac{\partial \mathfrak{Z}}{\partial t}$$

berechnet. Der einzige Unterschied dem Lorentzschen Ansatz gegenüber, den wir gemacht haben und machen müssen, ist der, daß wir die optische Dielektrizitätskonstante nicht reell, sondern, der scheinbaren und wahren Absorption entsprechend, in der komplexen Form:

(5) $$\varepsilon' = \varepsilon\left(1 - i\frac{h + K}{\nu\sqrt{\varepsilon}}c\right)$$

einführen. Dabei dürfen wir aber $\frac{h+K}{\nu\sqrt{\varepsilon}}c$, d. h. die auf der Strecke $\lambda/2\pi$ erfolgende relative Intensitätsabnahme als unendlich klein ansehen.

Da die zufälligen, durch Fluktuationen hervorgerufenen Schwankungen $\Delta\varepsilon$ der Dielektrizitätskonstante äußerst klein sind, so werden wir in vielen Fällen keinen merklichen Fehler begehen, wenn wir in (3) anstatt des wahren Feldes $\mathfrak{E}$ das ursprüngliche Feld $\mathfrak{E}_0$ der ungestörten Welle einführen. Das haben Einstein und Lorentz[1]) bei der Behandlung des Tyndallphänomens getan, und das durften sie bei den in Frage stehenden Problemen auch unbedenklich tun. Wir aber merken uns, daß diese Vereinfachung nur gestattet ist, wenn die Intensität der Tyndallstrahlung unendlich klein, d. h. $(\Delta\varepsilon)^2$ proportional ausfällt.

Das Ersetzen von $\mathfrak{E}$ durch $\mathfrak{E}_0$ in (3) bedeutet, physikalisch gesprochen, die Beschränkung auf die Zerstreuung erster Ordnung.

Für ein Volumelement $d\tau$ am Orte ξ, η, ζ ergibt sich aus (1) und (3)

$$\mathfrak{Z}_x = \mathfrak{Z}_z = 0;$$

(6) $$\left\{ \mathfrak{Z}_y = Z = \frac{\Delta\varepsilon' \cdot d\tau}{4\pi\varepsilon' r} D e^{-\frac{h+K}{2}\left(\frac{\zeta}{\cos\beta} + r\right)} \cos\nu\left(t - \frac{r\sqrt{\varepsilon}}{c} - \frac{\xi\sin\beta + \zeta\cos\beta}{c}\sqrt{\varepsilon}\right), \right.$$

wo

(7) $$r^2 = (x - \xi)^2 + (y - \eta)^2 + (z - \zeta)^2.$$

1) A. Einstein, Ann. d. Phys. 33. 1910. S. 1286; H. A. Lorentz, a. a. O. S. 43 und 84.

Führen wir noch Kugelkoordinaten

$$(8)\quad \frac{x-\xi}{r} = \sin\vartheta\cos\varphi;\quad \frac{y-\eta}{r}\sin\vartheta\sin\varphi;\quad \frac{z-\zeta}{r} = \cos\vartheta$$

ein, so folgt aus (4) und (6) für Werte von r, die groß gegenüber λ sind,

$$(9)\quad \begin{cases} \mathfrak{E}_x = -Z\varepsilon'\frac{\nu^2}{c^2}\sin^2\vartheta\cos\varphi\sin\varphi,\ \mathfrak{H}_z = -Z\varepsilon'\sqrt{\varepsilon'}\frac{\nu^2}{c^2}\cos\vartheta. \\ \mathfrak{E}_y = -Z\varepsilon'\frac{\nu^2}{c^2}(\sin^2\vartheta\sin^2\varphi - 1),\ \mathfrak{H}_y = 0, \\ \mathfrak{E}_z = -Z\varepsilon'\frac{\nu^2}{c^2}\sin\vartheta\cos\vartheta\sin\varphi,\ \mathfrak{H}_z = +Z\varepsilon'\sqrt{\varepsilon'}\frac{\nu^2}{c^2}\sin\vartheta\cos\varphi, \end{cases}$$

Wegen des verschiedenen Verhaltens beim Austritt in Luft müssen wir die Bestandteile der Strahlung einzeln kennen, welche parallel (p) und senkrecht (s) der „Einfallsebene" (Ebene z, r) polarisiert sind. Deshalb berechnen wir aus (9) $\mathfrak{E}_\vartheta$ und $\mathfrak{E}_\varphi$ mittels der Formeln:

$$(10)\quad \begin{cases} \mathfrak{E}_\vartheta = \mathfrak{E}_x\cos\vartheta\cos\varphi + \mathfrak{E}_y\cos\vartheta\sin\varphi - \mathfrak{E}_z\sin\vartheta, \\ \mathfrak{E}_\varphi = -\mathfrak{E}_x\sin\varphi + \mathfrak{E}_y\cos\varphi, \end{cases}$$

und ebenso für $\mathfrak{H}$. Es ergibt sich:

$$(11)\quad \begin{cases} \mathfrak{E}_\vartheta = Z\varepsilon'\frac{\nu^2}{c^2}\cos\vartheta\sin\varphi,\quad \mathfrak{H}_\vartheta = -Z\varepsilon'\sqrt{\varepsilon'}\frac{\nu^2}{c^2}\cos\varphi, \\ \mathfrak{E}_\varphi = Z\varepsilon'\frac{\nu^2}{c^2}\cos\varphi,\qquad \mathfrak{H}_\varphi = +Z\varepsilon'\sqrt{\varepsilon'}\frac{\nu^2}{c^2}\cos\vartheta\sin\varphi, \end{cases}$$

so daß der absolute Wert des Poyntingschen Strahlungsvektors $\mathfrak{S}'$ im Wasser sich folgendermaßen ausdrückt[1])

$$(12)\quad \begin{cases} S_s' = \frac{c\sqrt{\varepsilon}}{4\pi}Z^2\varepsilon^2\frac{\nu^4}{c^4}\cos^2\vartheta\sin^2\varphi, \\ S_p' = \frac{c\sqrt{\varepsilon}}{4\pi}Z^2\varepsilon^2\frac{\nu^4}{c^4}\cos^2\varphi. \end{cases}$$

Setzen wir in diese Formeln den Wert Z aus (6) ein, nehmen den Mittelwert über die Zeit, berücksichtigen, daß

$$(13)\quad \frac{D^2\sqrt{\varepsilon}}{8\pi} = \frac{J_0}{2}d_p,$$

wo[2])

$$(14)\quad d_p = \frac{\sin 2\alpha\cdot\sin 2\beta}{\sin^2(\alpha+\beta)}$$

1) Es ist leicht einzusehen, wo man in den Formeln ε' durch ε ersetzen darf.

2) Vgl. z. B. E. Cohn, Das elektromagnetische Feld, Leipzig 1900, S. 441.

der ins Wasser eintretende Teil der von uns betrachteten (Fall p) Sonnenstrahlung ist, und daß

$$h = \frac{8\pi^3}{3\lambda_0^4}(\Delta\varepsilon)^2 \cdot d\tau \tag{15}$$

ist[1]), so erhalten wir:

$$\begin{cases} S_s' = \dfrac{3h}{16\pi} J_0 d_p e^{-(h+h')\left(\frac{\zeta}{\cos\beta}+r\right)} \dfrac{d\tau}{r^2} \cos^2\vartheta \sin^2\varphi, \\ S_p' = \dfrac{3h}{16\pi} J_0 d_p e^{-(h+h')\left(\frac{\zeta}{\cos\beta}+r\right)} \dfrac{d\tau}{r^2} \cdot \cos^2\varphi. \end{cases} \tag{16}$$

Um die Strahlung zu erhalten, die durch den Punkt P (x, y, z) innerhalb des Kegels $d\omega$ hindurchgeht, setzen wir $d\tau = r^2 d\omega dr$ und integrieren über r. So wird, da $z - \zeta = r\cos\vartheta$ ist,

$$S_s' = \frac{3h}{16\pi} J_0 d_p e^{-(h+h')\frac{z}{\cos\beta}} \cos^2\vartheta \sin^2\varphi \, d\omega \int e^{-(h+h')r\left(1-\frac{\cos\vartheta}{\cos\beta}\right)} dr.$$

Ist $\vartheta > \frac{\pi}{2}$ (die Strahlung geht auf die Oberfläche zu), so sind die Grenzen 0 und ∞. Ist dagegen $\vartheta < \frac{\pi}{2}$ (die Strahlung kommt aus der Richtung der Oberfläche), so sind die Grenzen 0 und $z/\cos\vartheta$.

Auf diese Weise erhält man

$$S_s' = \frac{3h}{16\pi} \frac{J_0 d_p \cos^2\vartheta \sin^2\varphi \, d\omega}{(h+h')\left(1-\frac{\cos\vartheta}{\cos\beta}\right)} e^{-(h+h')\frac{z}{\cos\beta}} \quad \text{für } \vartheta > \frac{\pi}{2}. \tag{17}$$

$$\begin{cases} S_s' = \dfrac{3h}{16\pi} \dfrac{J_0 d_p \cos^2\vartheta \sin^2\varphi \, d\omega}{(h+h')\left(1-\frac{\cos\vartheta}{\cos\beta}\right)} \left[e^{-(h+h')\frac{z}{\cos\beta}} - e^{-(h+h')\frac{z}{\cos\vartheta}} \right] \\ \qquad\qquad \text{für } \vartheta > \frac{\pi}{2}. \end{cases} \tag{17'}$$

Die beiden Ausdrücke gehen für $\vartheta = \frac{\pi}{2}$ stetig ineinander über, und (17') bleibt für $\vartheta = \beta$ endlich.

Genau so gestaltet sich nach (16) der Ausdruck für S_p', nur ist $\cos^2\vartheta \sin^2\varphi$ durch $\cos^2\varphi$ zu ersetzen.

---

1) Vgl. z. B. R. Gans, Zeitschr. f. Phys. 17. S. 371. 1923.

Die Strahlung durch ein horizontales Flächenelement $d\sigma$ ergibt sich durch Multiplikation mit $\cos\vartheta \cdot d\sigma$, somit folgt für die spezifische Intensität der diffusen Strahlung im Wasser, die auf die Oberfläche zuläuft $\left(\vartheta > \frac{\pi}{2}\right)$,

$$(18)\quad \begin{cases} K_s' = \frac{3}{16\pi}\,\frac{h}{h+h'}\,J_0\,d_p\,\frac{\cos\beta\cos^2\vartheta\sin^2\varphi}{\cos\beta-\cos\vartheta}\,e^{-(h+h')\frac{1}{\cos\beta}}, \\ K_p' = \frac{3}{16\pi}\,\frac{h}{h+h'}\,J_0\,d_p\,\frac{\cos\beta\cos^2\varphi}{\cos\beta-\cos\vartheta}\,e^{-(h+h')\frac{z}{\cos\beta}}. \end{cases}$$

Für $z = 0$ ergibt sich

$$(19)\quad \begin{cases} K_s'\cos\vartheta\,d\omega = \frac{3}{16\pi}\,\frac{h}{h+h'}\,J_0\,d_p\,\frac{\cos\beta\cos^2\vartheta\sin^2\varphi}{\cos\beta-\cos\vartheta} \\ \qquad\qquad \cos\vartheta\sin\vartheta\,d\vartheta\,d\varphi, \\ K_p'\cos\vartheta\,d\omega = \frac{3}{16\pi}\,\frac{h}{h+h'}\,J_0\,d_p\,\frac{\cos\beta\cos^2\varphi}{\cos\beta-\cos\vartheta} \\ \qquad\qquad \cos\vartheta\sin\vartheta\,d\vartheta\,d\varphi. \end{cases}$$

Von dieser Strahlung tritt der Bruchteil $d_s(\Theta)$ bzw. $d_p(\Theta)$ in die Luft aus und erfüllt dort das Kegelelement

$$d\Omega = \sin\Theta\,d\Theta\,d\Phi.$$

Hier ist (vgl. z. B. E. Cohn, a. a. O.)

$$(20)\quad d_s(\Theta) = \frac{\sin^2\Theta\sin^2\vartheta}{\sin^2(\Theta+\vartheta)\cos^2(\Theta-\vartheta)};\quad d_p(\Theta) = \frac{\sin 2\Theta\sin 2\vartheta}{\sin^2(\Theta+\vartheta)}.$$

Da ferner

$$(21)\quad \sin\Theta = n\sin\vartheta;\quad \Phi = \varphi;\quad \cos\Theta\,d\Theta = n\cos\vartheta\,d\vartheta$$

ist, so ergibt sich für die spezifische Intensität K in Luft:

$$(22)\quad \begin{cases} K_s = \frac{3}{16\pi}\,\frac{h}{h+h'}\,\frac{J_0\,d_p(\alpha)\,d_s(\Theta)}{n^2}\,\frac{\cos\beta\cos^2\vartheta\sin^2\varphi}{\cos\beta+\cos\vartheta}, \\ K_p = \frac{3}{16\pi}\,\frac{h}{h+h'}\,\frac{J_0\,d_p(\alpha)\,d_p(\Theta)}{n^2}\,\frac{\cos\beta\cos^2\varphi}{\cos\beta+\cos\vartheta}. \end{cases} \quad (\text{Fall } p)$$

In den Formeln (20) bis (22) haben wir ϑ durch $\pi-\vartheta$ ersetzt; ϑ ist also jetzt der spitze Winkel, den die auf die Oberfläche zueilende Strahlung im Wasser an dessen Oberfläche mit der Vertikalen bildet.

Der Fall s erledigt sich ganz analog. Es ist $\mathfrak{Z}_y = 0$; $\mathfrak{Z}_x$ und $\mathfrak{Z}_z$ haben denselben Wert wie Z früher in (6), nur ist D durch $D\cos\beta$ bzw. $-D\sin\beta$ zu ersetzen.

Man erhält auf diese Weise für den Fall *s*:

$$(23)\quad \begin{cases} K_s = \dfrac{3}{16\pi}\,\dfrac{h}{h+h'}\,\dfrac{J_0\, d_s(\alpha)\, d_s(\Theta)}{n^2}\,\dfrac{\cos\beta\,(\cos\beta\cos\vartheta\cos\varphi+\sin\beta\sin\vartheta)^2}{\cos\beta+\cos\vartheta}, \\ K_p = \dfrac{3}{16\pi}\,\dfrac{h}{h+h'}\,\dfrac{J_0\, d_s(\alpha)\, d_p(\Theta)}{n^2}\,\dfrac{\cos^2\beta\sin^2\varphi}{\cos\beta+\cos\vartheta}. \end{cases} \quad \text{(Fall } s\text{)}$$

Die entsprechenden Formeln (22) und (23) müssen addiert werden, um das gesamte diffuse Licht der betr. Polarisationsrichtung zu bekommen.

Steht die Sonne im Zenit, so ist

$$\alpha = 0; \quad \beta = 0; \quad d_s(0) = d_p(0) = \frac{4n}{(n+1)^2},$$

also

$$(24)\quad \begin{cases} K_s \cos\Theta\, d\Omega = \dfrac{3}{4\pi}\,\dfrac{h}{h+h'}\,\dfrac{J_0}{n(n+1)^2}\,\dfrac{d_s(\Theta)\cos^2\vartheta}{1+\cos\vartheta} \\ \qquad\qquad \cos\Theta\sin\Theta\, d\Theta\, d\Phi, \\ K_p \cos\Theta\, d\Omega = \dfrac{3}{4\pi}\,\dfrac{h}{h+h'}\,\dfrac{J_0}{n(n+1)^2}\,\dfrac{d_p(\Theta)}{1+\cos\vartheta} \\ \qquad\qquad \cos\Theta\sin\Theta\, d\Theta\, d\Phi. \end{cases}$$

Die ganze Ausstrahlung der Flächeneinheit der Oberfläche beträgt also

$$(25)\quad R = \frac{3}{2}\,\frac{h}{h+h'}\,\frac{J_0}{n(n-1)^2}\int_0^{\pi/2} \frac{d_s(\Theta)\cos^2\vartheta + d_p(\Theta)}{1+\cos\vartheta}\cos\Theta\sin\Theta\, d\Theta.$$

In den Gl. (22) bis (25) figuriert bei gegebener Spektralverteilung der einfallenden Strahlung die Wellenlänge nur insofern merklich, als $h/(h+h')$ von ihr abhängt, denn die anderen Terme variieren nur wegen der Dispersion des Wassers mit λ, doch ist diese wegen ihrer Geringfügigkeit für unser Problem ganz irrelevant.

Wir können also sagen, daß die Lichtzerstreuung erster Ordnung völlig durch die Größe $h/(h+h')$ bestimmt ist, der sie in diesem Grade der Näherung proportional ist.

Tab. 1 gibt die Größe

$$K = \frac{d_s(\Theta)\cos^2\vartheta + d_p(\Theta)}{1+\cos\vartheta},$$

der die Helligkeit in ihrer Abhängigkeit vom Winkel Θ proportional ist; Tab. 2 enthält die Werte von h gemäß der aus der Fluktuationstheorie abgeleiteten Einsteinschen Formel (μ Kompressibilität)

$$h = \frac{8\pi^3}{3\lambda_0^4} k T \mu \frac{(n^2-1)^2(n^2+2)^2}{9}, \tag{26}$$

sowie die photometrisch bestimmten Extinktionen $h + h'$ nach v. Aufsess, Martin und Ewan.[1])

Das Integral in (25) haben wir mit einem mittleren Werte $n = 1{,}333$ für reines Wasser numerisch ausgewertet. Es hat den Wert 0,4315, so daß die Gesamtstrahlung

$$R = 0{,}08917 \frac{h}{h+h'} J_0 \tag{27}$$

wird.

Tabelle 1.

Θ	K	Θ	K
0°	0,9795	50°	0,8810
5	0,9779	55	0,8584
10	0,9759	60	0,8303
15	0,9696	65	0,7918
20	0,9629	70	0,7372
25	0,9532	75	0,6566
30	0,9484	80	0,5307
35	0,9305	85	0,3304
40	0,9168	90	0,0000
45	0,9005		

Tabelle 2.

λ	$(h+h')\cdot 10^2$ in 1/cm	$h\cdot 10^5$ in 1/cm	$\frac{h}{h+h'}\cdot 10^3$	Autor von $h+h'$
658	3,28	0,783	2,39	Aufsess
612	2,33	1,054	4,52	„
578	0,64	1,337	20,9	„
546,1	0,34	1,693	49,8	Martin
435,8	0,12	4,391	366	„
430	0,23	4,658	202	Ewan
415	0,35	5,466	156	„

Zweifellos stellen unsere Formeln eine gute Näherung in den Spektralgebieten dar, in denen $h/(h+h')$ klein ist. Da aber diese für die Farbe des Wassers charakteristische Größe im Blauen Werte annimmt, die $^1/_3$ überschreiten, so können

1) O. Frh. v. u. z. Aufseß, Ann. d. Phys. (4) 13. S. 678. 1904; W. H. Martin, Journ. Phys. Chem. 26. S. 471. 1922 (zitiert nach Ramanathan, a. a. O.); Th. Ewan, Proc. Roy. Soc. 57. S. 1117. 1894 (zitiert nach Kaysers Handb. der Spektroskopie 3. S. 392).

wir, ohne die Näherung weiter zu treiben, zwar aus der Kurve, die $k/(k+k')$ als Funktion von λ darstellt, ablesen, daß ein aus reinem Wasser bestehender tiefer Ozean blau sein muß, aber die quantitativen Ergebnisse im kurzwelligen Teil des Spektrums würden doch unsicher bleiben.

Fragen wir uns einmal nach dem Aussehen eines Ozeans, wenn das Wasser keine wahre Absorption ($k' = 0$) hätte, sondern nur Extinktion infolge von Lichtzerstreuung aufwiese. Dann wäre $\frac{k}{k+k'} = 1$, und infolgedessen käme in unseren Formeln die Wellenlänge überhaupt nicht mehr vor, abgesehen von der belanglosen Dispersion. Das zurückgestrahlte Licht wäre also weiß. Wir können demnach sagen: *Daß der Ozean überhaupt diffuses Licht aussendet, liegt an der molekularen Lichtzerstreuung; daß dieses Licht blau ist, erklärt sich durch die wahre Absorption im Roten, Gelben und Grünen.*

Es scheint auf den ersten Blick überraschend, daß der Himmel blau ist, und daß absorptionsloses Wasser, dessen Farbe sich nach demselben Prinzip erklärt (Tyndalleffekt), weiß aussehen müßte, doch verstehen wir den Unterschied sofort, wenn wir berücksichtigen, daß wir uns in der Atmosphäre befinden und die Lichtzerstreuung von der Seite beobachten, während wir die Farbe des Wassers von oben beurteilen.[1]) Da die Lichtzerstreuung proportional k ist und — bei absorptionslosem Wasser — die Extinktion ebenfalls, so würde das rote Licht vornehmlich aus größeren Tiefen kommen, das blaue dagegen aus den Oberflächenschichten. Unterwasserversuche würden demgemäß je nach der Tiefe, in der man sie anstellt, verschiedene Farbeneindrücke ergeben. Künstlich kann man sich die Verhältnisse des Wassers ohne wahre Absorption schaffen, indem man es durch sehr kleine kolloidale Bestandteile trübt, weil dann k so groß wird, daß k' daneben vernachlässigt werden kann.

Man könnte den Einwand machen, daß unsere Formeln, die nur für kleine $k/(k+k')$ gelten, keine Schlüsse zulassen, wenn diese Größe den Wert 1 annimmt. Jedoch läßt gerade

1) Es kommt hinzu, daß es zwar so tiefe Meere gibt, daß praktisch kein Licht auf den Grund kommt, die Atmosphäre läßt jedoch einen großen Teil hindurch.

in diesem Falle schon die Anwendung des Poyntingschen Satzes das Resultat ableiten. Betrachten wir einen geraden Zylinder von 1 qcm Querschnitt, dessen Grundflächen in der Wasseroberfläche bzw. auf dem Meeresgrunde liegen mögen. Durch die Bodenfläche geht überhaupt keine Strahlung, durch die Seitenflächen tritt ebensoviel ein wie aus, also muß die oben eintretende ebene Welle dort wieder diffus völlig herauskommen. Da das für jede Wellenlänge gilt, so sähe die Flüssigkeit weiß aus. Die aus der Flächeneinheit herauskommende Gesamtstrahlung müßte also (mit Berücksichtigung des Reflexionsverlustes, den die einfallende Welle an der Oberfläche erleidet)

$$R = \frac{4n}{(n+1)^2} J_0 = 0{,}98\ J_0$$

sein, während unsere Formel (27) für $k' = 0$ $R = 0{,}089\ J_0$ ergibt. Wir sehen also, daß für größere Werte von $k/(k+k')$ die Beschränkung auf die Zerstreuung erster Ordnung auch nicht einen groben Näherungswert gibt. Wir gehen deshalb zur Entwicklung der allgemeinen Theorie über, beschränken uns in ihr aber aus Gründen der Einfachheit auf senkrecht einfallende Strahlung, obwohl der Behandlung des allgemeinen Falles durchaus keine Schwierigkeiten im Wege stehen.

§ 2. Strenge Formulierung des Problems.

Um die Aufgabe der Lichtzerstreuung in einer absorbierenden Flüssigkeit streng zu behandeln, wollen wir zunächst die Richtungsänderung der Strahlung im einzelnen verfolgen.

Ein Strahl der Intensität K' und des räumlichen Öffnungswinkels

$$d\omega' = \sin\vartheta'\, d\vartheta'\, d\varphi'$$

erleide an einem Volumelement $d\tau$ Lichtzerstreuung. Es fragt sich, wieviel von diesem zerstreuten Licht in den Öffnungswinkel

$$d\omega = \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi$$

gerät. Wir müssen die Strahlungen in $d\omega$, sowie in $d\omega'$ in die beiden Bestandteile zerlegen, die parallel der „Einfallsebene“ (p) bzw. senkrecht zu ihr (s) polarisiert sind. Unter Einfallsebene verstehen wir dabei die durch die Achse des Elementarkegels und die im Raume feste z-Achse bestimmte Ebene.

Wir führen Kugelkoordinaten ein, deren Ursprung in $d\tau$ liegt. Die Feldstärke in dem Elementarkegel $d\omega'$ habe die Komponenten $\mathfrak{E}_\vartheta'$, $\mathfrak{E}_\varphi'$. Dann ist

$$(28)\quad \begin{cases} \mathfrak{E}_x' = \mathfrak{E}_\vartheta' \cos\vartheta' \cos\varphi' - \mathfrak{E}_\varphi' \sin\varphi' \\ \mathfrak{E}_y' = \mathfrak{E}_\vartheta' \cos\vartheta' \sin\varphi' + \mathfrak{E}_\varphi' \cos\varphi' \\ \mathfrak{E}_z' = -\mathfrak{E}_\vartheta' \sin\vartheta', \end{cases}$$

also lautet nach (3) der für die Zerstreuung an $d\tau$ maßgebliche Hertzsche Vektor $\mathfrak{Z}$

$$(29)\quad \mathfrak{Z}_x = \frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon}\frac{d\tau}{4\pi r}(\mathfrak{E}_\vartheta' \cos\vartheta' \cos\varphi' - \mathfrak{E}_\varphi' \sin\varphi') \text{ usw.}$$

Mittels (4) folgt daraus für die Feldstärke im Elementarkegel $d\omega$, und zwar in einer gegen die Wellenlänge großen Entfernung $d\tau$

$$(30)\quad \begin{cases} \mathfrak{E}_x = -\frac{\nu^2}{c^2}\varepsilon\left[\mathfrak{Z}_x\left(\frac{x^2}{r^2}-1\right)+\mathfrak{Z}_y\frac{xy}{r^2}+\mathfrak{Z}_z\frac{xz}{r^2}\right] \\ \mathfrak{E}_y = -\frac{\nu^2}{c^2}\varepsilon\left[\mathfrak{Z}_x\frac{yx}{r^2}+\mathfrak{Z}_y\left(\frac{y^2}{r^2}-1\right)+\mathfrak{Z}_z\frac{yz}{r^2}\right] \\ \mathfrak{E}_z = -\frac{\nu^2}{c^2}\varepsilon\left[\mathfrak{Z}_x\frac{zx}{r^2}+\mathfrak{Z}_y\frac{zy}{r^2}+\mathfrak{Z}_z\left(\frac{z^2}{r^2}-1\right)\right], \end{cases}$$

somit

$$(31)\quad \begin{cases} \mathfrak{E}_\vartheta = -\frac{\nu^2}{c^2}\varepsilon[\mathfrak{Z}_x\cos\vartheta\cos\varphi+\mathfrak{Z}_y\cos\vartheta\sin\varphi-\mathfrak{Z}_z\sin\vartheta] \\ \mathfrak{E}_\varphi = +\frac{\nu^2}{c^2}\varepsilon[\mathfrak{Z}_x\sin\varphi-\mathfrak{Z}_y\cos\varphi], \end{cases}$$

und wenn man $\mathfrak{Z}$ aus (29) einsetzt,

$$(32)\quad \begin{cases} \mathfrak{E}_\vartheta = -\frac{\nu^2}{c^2}\frac{\Delta\varepsilon\cdot d\tau}{4\pi r}[\mathfrak{E}_\vartheta'\cos\gamma+\mathfrak{E}_\varphi'\cos\vartheta\sin(\varphi-\varphi')] \\ \mathfrak{E}_\varphi = \frac{\nu^2}{c^2}\frac{\Delta\varepsilon\cdot d\tau}{4\pi r}[\mathfrak{E}_\vartheta'\cos\vartheta'\sin(\varphi-\varphi')-\mathfrak{E}_\varphi'\cos(\varphi-\varphi')], \end{cases}$$

wo zur Abkürzung gesetzt ist

$$(33)\quad \cos\gamma = \cos\vartheta\cos\vartheta'\cos(\varphi-\varphi')+\sin\vartheta\cdot\sin\vartheta'.$$

Nun ist

$$(34)\quad \begin{cases} \frac{c\sqrt{\varepsilon}}{4\pi}\overline{\mathfrak{E}_\vartheta'^2}\,d\omega' = K_s'\,d\omega'; & \frac{c\sqrt{\varepsilon}}{4\pi}\overline{\mathfrak{E}_\vartheta^2}\,d\omega = K_s\,d\omega \\ \frac{c\sqrt{\varepsilon}}{4\pi}\overline{\mathfrak{E}_\varphi'^2}\,d\omega' = K_p'\,d\omega'; & \frac{c\sqrt{\varepsilon}}{4\pi}\overline{\mathfrak{E}_\varphi^2}\,d\omega = K_p\,d\omega. \end{cases}$$

Somit ist der Strahlungszuwachs, den der Elementarkegel $d\omega$ infolge von Zerstreuung an $d\tau$ der ursprünglich in $d\omega'$ befindlichen Strahlung erfährt,

$$(35)\quad \begin{cases} d_1 \cdot K_s\, d\omega = \frac{\pi^2}{\lambda_0^4}[(\Delta\varepsilon)^2 d\tau] \\ \qquad \cdot d\tau \cdot d\omega\,[K_s' \cos^2\gamma + K_p' \cos^2\vartheta \sin^2(\varphi-\varphi')]\, d\omega' \\ d_1 \cdot K_p\, d\omega = \frac{\pi^2}{\lambda_0^4}[(\Delta\varepsilon)^2 d\tau] \\ \qquad \cdot d\tau\, d\omega\,[K_s' \cos^2\vartheta' \sin^2(\varphi-\varphi') + K_p' \cos^2(\varphi-\varphi')]\, d\omega', \end{cases}$$

und der gesamte Zuwachs in $d\omega$ infolge der Zerstreuung der Strahlen aller möglichen Richtungen

$$(36)\quad \begin{cases} \Delta_1 K_s\, d\omega = \frac{\pi^2}{\lambda_0^4}[(\Delta\varepsilon)^2 d\tau] \\ \qquad \cdot d\tau \cdot d\omega \int [K_s' \cos^2\gamma + K_p' \cos^2\vartheta \sin^2(\varphi-\varphi')]\, d\omega' \\ \Delta_1 K_p\, d\omega = \frac{\pi^2}{\lambda_0^4}[(\Delta\varepsilon)^2 d\tau] \\ \qquad \cdot d\tau \cdot d\omega \int [K_s' \cos^2\vartheta' \sin^2(\varphi-\varphi') + K_p' \cos^2(\varphi-\varphi')]\, d\omega'. \end{cases}$$

Die phänomenologische Bedeutung von $(\Delta\varepsilon)^2 d\tau$ ergibt sich, wenn wir in (35) über $d\omega = \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi$ integrieren, denn damit erhalten wir den Gesamtverlust, welchen $K_s' d\omega'$ und $K_p' d\omega'$ an $d\tau$ erleiden. Es folgt

$$(37)\quad \begin{cases} d_1 \int K_s\, d\omega + d_1 \int K_p\, d\omega = \frac{8\pi^3}{3\lambda_0^4}[(\Delta\varepsilon)^2 d\tau]\, d\tau (K_s' + K_p')\, d\omega' \\ \qquad\qquad = h\, d\tau (K_s' + K_p')\, d\omega'. \end{cases}$$

Das ist aber die an anderem Orte abgeleitete Beziehung [vgl. Gl. (15)]

$$(38)\qquad h = \frac{8\pi^3}{3\lambda_0^4}[(\Delta\varepsilon)^2 d\tau].$$

Damit nehmen die Gl. (36) die einfachere Form an

$$(39)\quad \begin{cases} \Delta_1 \cdot K_s\, d\omega = \frac{3h}{8\pi}\, d\tau \cdot d\omega \\ \qquad \int [K_s' \cos^2\gamma + K_p' \cos^2\vartheta \sin^2(\varphi-\varphi')]\, d\omega' \\ \Delta_1 \cdot K_p\, d\omega = \frac{3h}{8\pi}\, d\tau \cdot d\omega \\ \qquad \int [K_s' \cos^2\vartheta' \sin^2(\varphi-\varphi') + K_p' \cos^2(\varphi-\varphi')]\, d\omega'. \end{cases}$$

Außer diesem Zuwachs erhält der Elementarkegel $d\omega$ aber noch Strahlung durch Zerstreuung der einfallenden Welle an $d\tau$. Diesen Betrag erhalten wir unmittelbar aus (35), wenn wir dort $K_s' d\omega'$, sowie $K_p' d\omega'$ durch

$$\frac{J}{2} e^{-(h+h')z}$$

ersetzen und $\vartheta' = 0$ setzen. Hier bedeutet J die Intensität[1]) des senkrecht einfallenden Strahls im Wasser, aber an der Oberfläche, somit $Je^{-(h+h')z}$ dieselbe in der Tiefe z, wenn h und h' die Koeffizienten der scheinbaren und wahren Absorption sind. Es ergibt sich also als zweiter Zuwachs in $d\omega$

$$(40) \quad \begin{cases} \Delta_2 \cdot K_s d\omega = \frac{3h}{8\pi} d\tau d\omega \frac{J}{2} e^{-(h+h')z} \cos^2\vartheta \\ \Delta_2 \cdot K_p d\omega = \frac{3h}{8\pi} d\tau d\omega \frac{J}{2} e^{-(h+h')z}. \end{cases}$$

(39) und (40) sind also auf das Gewinnkonto von $d\omega$ zu schreiben. Auf das Verlustkonto kommt diejenige Strahlung, welche $K d\omega$ beim Durchgang durch $d\tau$ infolge von Zerstreuung und Absorption verliert. Dieser Betrag ist

$$(41) \quad \begin{cases} \Delta_3 \cdot K_s d\omega = (h+h') K_s d\tau d\omega \\ \Delta_3 \cdot K_p d\omega = (h+h') K_p d\tau d\omega. \end{cases}$$

Das Volumelement $d\tau$ war bisher beliebig. Wir wählen es jetzt als unendlich kleinen Zylinder der Grundfläche $d\sigma$ und der Höhe dl, und zwar habe dl die Richtung der Kegelachse $d\omega$. Da nun K Funktion des Orts ist, so ist der Zuwachs der Strahlung infolge des Durchlaufens von $d\tau$

$$\frac{\partial K}{\partial l} dl d\sigma d\omega = \frac{\partial K}{\partial l} d\tau d\omega,$$

und weil in dem von uns behandelten Falle K nur von der Koordinate $z = l\cos\vartheta$ abhängt, ist dieser Zuwachs

$$(42) \quad \begin{cases} \Delta K_s d\omega = \frac{\partial K_s}{\partial z} \cos\vartheta d\tau d\omega \\ \text{bzw.} \\ \Delta K_p d\omega = \frac{\partial K_p}{\partial z} \cos\vartheta d\tau d\omega. \end{cases}$$

---

1) J ist nicht dasselbe wie das J_0 in § 1. Ersteres bedeutet die Intensität im Wasser, letzteres die in Luft. Wegen der Reflexion an der Oberfläche gilt die Beziehung $J = \frac{4n}{(n+1)^2} J_0$.

Die Kontinuitätsgleichung

$$\Delta K \cdot d\omega = \Delta_1 \cdot K d\omega + \Delta_2 \cdot K d\omega - \Delta_3 \cdot K d\omega$$

ergibt also nach (39), (40), (41) und (42)

$$(43)\quad \begin{cases} \dfrac{\partial K_s}{\partial z}\cos\vartheta + (h+h')K_s \\ \qquad = \dfrac{3h}{8\pi}\int d\omega' [K_s' \cos^2\gamma + K_p' \cos^2\vartheta \sin^2(\varphi-\varphi')] \\ \qquad + \dfrac{3h}{16\pi} J e^{-(h+h')z}\cos^2\vartheta \\ \dfrac{\partial K_p}{\partial z}\cos\vartheta + (h+h')K_p \\ \qquad = \dfrac{3h}{8\pi}\int d\omega' [K_s' \cos^2\vartheta' \sin^2(\varphi-\varphi') + K_p' \cos^2(\varphi-\varphi')] \\ \qquad + \dfrac{3h}{16\pi} J e^{-(h+h')z}. \end{cases}$$

Da K aus Symmetriegründen (wegen der senkrechten Inzidenz) von φ unabhängig ist, können wir nach φ' integrieren und erhalten, indem wir noch

$$(44)\quad K_s = U;\quad K_p = V;\quad (h+h')z = x;\quad \frac{s}{8}\frac{h}{h+h'} = \varkappa$$

setzen,

$$(45)\quad \begin{cases} \dfrac{\partial U}{\partial x}\cos\vartheta + U = \varkappa \displaystyle\int_0^\pi \sin\vartheta'\, d\vartheta' \\ \qquad \cdot [U'(\cos^2\vartheta\cos^2\vartheta' + 2\sin^2\vartheta\sin^2\vartheta') + V'\cos^2\vartheta] \\ \qquad + \dfrac{\varkappa J}{2\pi} e^{-x}\cos^2\vartheta \\ \dfrac{\partial V}{\partial x}\cos\vartheta + V = \varkappa \displaystyle\int_0^\pi \sin\vartheta'\, d\vartheta' [U'\cos^2\vartheta' + V'] + \dfrac{\varkappa J}{2\pi} e^{-x}. \end{cases}$$

U' und V' bedeuten hier natürlich die Größen U bzw. V für das Argument ϑ'.

Wir sind damit auf zwei simultane inhomogene lineare Differential-Integralgleichungen geführt, die die Lichtzerstreuung beherrschen. Die Ableitung derselben hat manche Berührungspunkte mit der Methode, die Jaffé[1]) auf ein strahlungstheoretisches Problem angewandt hat.

Schließlich sind noch die Grenzbedingungen zu formulieren. Diese lauten

1) G. Jaffé, Ann. d. Phys. 68. S. 588. 1922.

(46) $$\text{für } z = \infty\text{:}\quad U = 0;\quad V = 0.$$

Ferner gelten an der Oberfläche für die diffuse Strahlung die Fresnelschen Reflexionsformeln, d. h.

(47) $$\left\{\text{für } z = 0 \text{ und } 0 < \vartheta < \frac{\pi}{2}\text{:}\quad \begin{array}{l} U(\vartheta) = u(\vartheta)\, U(\pi - \vartheta) \\ V(\vartheta) = v(\vartheta)\, V(\pi - \vartheta). \end{array}\right.$$

Hier sind u und v als bekannte, zwischen 0 und $\pi/2$ definierte Funktionen von ϑ aufzufassen, und zwar ist (vgl. z. B. E. Cohn a. a. O.)

(48) $$\left\{\begin{array}{l|l} u(\vartheta) = \dfrac{\operatorname{tg}^2(\Theta - \vartheta)}{\operatorname{tg}^2(\Theta + \vartheta)} \text{ für } \sin\vartheta < \dfrac{1}{n} & u(\vartheta) = 1 \text{ für } \sin\vartheta > \dfrac{1}{n} \\ v(\vartheta) = \dfrac{\sin^2(\Theta - \vartheta)}{\sin^2(\Theta + \vartheta)} \text{ (part. Refl.)} & v(\vartheta) = 1 \quad \text{(Totalrefl.)}, \end{array}\right.$$

und Θ drückt sich mittels $\sin\Theta = n \sin\vartheta$ durch ϑ aus.

Aus den Gleichungen (45) bis (48) lassen sich einige allgemeine Folgerungen ziehen.

1. Für einen bestimmten Wert von $\varkappa$, der noch von der Wellenlänge abhängen kann, und gegebene Spektralverteilung von J sind U und V Funktionen von ϑ und x, d. h. nach (44) Funktionen von ϑ und $(h + h')z$. Das bedeutet, daß das Strahlungsfeld in Richtung der z-Achse um so mehr ähnlich zusammengedrückt ist, je größer die Gesamtabsorption $h + h'$ ist. Das kommt für Unterwasserbeobachtungen in Frage.

2. Die Farbe des Wassers hängt von den Werten ab, die U und V für $x = 0$ haben, ist also bei gegebener Spektralverteilung der Beleuchtung J wesentlich durch $\varkappa = \frac{3}{8}\frac{h}{h + h'}$ bestimmt, keineswegs aber $\varkappa$ proportional, wie es in § 1 bei Vernachlässigung der Zerstreuung höherer Ordnungen folgte.

3. Würde das Wasser nur Licht zerstreuen, aber nicht wirklich absorbieren ($h' = 0$), so hätte $\varkappa$ seinen Maximalwert $^3/_8$, wäre also für alle Wellenlängen dieselbe Zahl, und die Funktionen U und V würden für $x = 0$ von λ unabhängig sein, da auch die Grenzbedingungen es merklich sind. Die Farbe eines solchen gedachten (oder künstlich trübe gemachten) Meeres würde also *für einen außerhalb des Wassers befindlichen Beobachter* bei Beleuchtung mit weißem Licht weiß sein.

§ 3. Erste Integrationsmethode.

Wir denken uns U und V nach Potenzen von $\varkappa$ entwickelt, setzen also an

$$(49)\qquad \begin{cases} U = \frac{Jx}{2\pi} \sum_{n=0}^{\infty} x^n U_n \\ V = \frac{Jx}{2\pi} \sum_{n=0}^{\infty} x^n V_n \end{cases}$$

und setzen diese Reihen in (45) ein. Dadurch gewinnen wir ein Verfahren der sukzessiven Näherungen, durch das die simultanen Differential-Integralgleichungen sich in nicht simultane Differentialgleichungen für jeden Index n verwandeln. Physikalisch entsprechen die Glieder der Reihe den Zerstreuungen der verschiedenen Ordnungen, und die Reihen konvergieren offenbar um so besser, je kleiner x ist, d. h. je größer die wahre Absorption gegenüber der scheinbaren ist.

Wir erhalten auf diese Weise

$$(50)\qquad \begin{cases} \frac{\partial U_0}{\partial x} \cos\vartheta + U_0 = e^{-x} \cos^2\vartheta \\ \frac{\partial V_0}{\partial x} \cos\vartheta + V_0 = e^{-x}. \end{cases}$$

Die Integration liefert

$$(51)\qquad \begin{cases} U_0 = \frac{\cos^2\vartheta}{1-\cos\vartheta} \left[e^{-x} + \Phi(\vartheta) e^{-\frac{x}{\cos\vartheta}} \right] \\ V_0 = \frac{1}{1-\cos\vartheta} \left[e^{-x} + \Psi(\vartheta) e^{-\frac{x}{\cos\vartheta}} \right]. \end{cases}$$

Φ und Ψ sind willkürliche Funktionen, die aber wegen (46) für $\vartheta > \pi/2$ verschwinden müssen. Deshalb haben wir folgendermaßen zu unterscheiden

$$(52)\qquad \begin{cases} U_0 = \frac{\cos^2\vartheta}{1-\cos\vartheta} \left[e^{-x} + \Phi(\vartheta) e^{-\frac{x}{\cos\vartheta}} \right] & \vartheta < \pi/2 \\ U_0 = \frac{\cos^2\vartheta}{1-\cos\vartheta} e^{-x} & \vartheta > \pi/2 \\ V_0 = \frac{1}{1-\cos\vartheta} \left[e^{-x} + \Psi(\vartheta) e^{-\frac{x}{\cos\vartheta}} \right] & \vartheta < \pi/2 \\ V_0 = \frac{1}{1-\cos\vartheta} e^{-x} & \vartheta > \pi/2 \end{cases}$$

Φ und Ψ bestimmen sich mittels (47), so daß wir schließlich erhalten

$$(53)\quad \begin{cases} U_0 = \dfrac{\cos^2\vartheta}{1-\cos\vartheta}\left[e^{-x} - \left(1 - u\,\mathrm{tg}^2\dfrac{\vartheta}{2}\right)e^{-\frac{x}{\cos\vartheta}}\right] & \vartheta < \pi/2 \\ U_0 = \dfrac{\cos^2\vartheta}{1-\cos\vartheta}\,e^{-x} & \vartheta > \pi/2 \\ V_0 = \dfrac{1}{1-\cos\vartheta}\left[e^{-x} - \left(1 - v\,\mathrm{tg}^2\dfrac{\vartheta}{2}\right)e^{-\frac{x}{\cos\vartheta}}\right] & \vartheta < \pi/2 \\ V_0 = \dfrac{1}{1-\cos\vartheta}\,e^{-x}. & \vartheta > \pi/2 \end{cases}$$

Dies ist, nur in anderer Schreibweise, die in § 1 gefundene Lösung [Gleichungen (19) und (23)].

Wir gehen jetzt zur Zerstreuung zweiter Ordnung über. Die Gleichungen, denen U_1 und V_1 zu gehorchen haben, lauten nach (45) und (49)

$$(54)\quad \begin{cases} \dfrac{\partial U_1}{\partial x}\cos\vartheta + U_1 = \displaystyle\int_0^\pi \sin\vartheta'\,d\vartheta' \\ \qquad \cdot[U_0'(\cos^2\vartheta\cos^2\vartheta' + 2\sin^2\vartheta\sin^2\vartheta') + V_0'\cos^2\vartheta], \\ \dfrac{\partial V_1}{\partial x}\cos\vartheta + V_1 = \displaystyle\int_0^\pi \sin\vartheta'\,d\vartheta'\,[U_0'\cos^2\vartheta' + V_0']. \end{cases}$$

Substituiert man in diesen die Werte U_0 und V_0 aus (53), so erhält man

$$(55)\quad \begin{cases} \dfrac{\partial U_1}{\partial x}\cos\vartheta + U_1 = \displaystyle\int_0^{\pi/2}\frac{\sin\vartheta'\,d\vartheta'}{1-\cos\vartheta'} \\ \qquad \cdot(\cos^2\vartheta\cos^2\vartheta' + 2\sin^2\vartheta\sin^2\vartheta')\cos^2\vartheta' \\ \qquad \cdot\left[e^{-x} - \left(1 - u\,\mathrm{tg}^2\dfrac{\vartheta'}{2}\right)e^{-\frac{x}{\cos\vartheta'}}\right] \\ \quad + \displaystyle\int_0^{\pi/2}\frac{\sin\vartheta'\,d\vartheta'}{1-\cos\vartheta'}\cos^2\vartheta\left[e^{-x} - \left(1 - v\,\mathrm{tg}^2\dfrac{\vartheta'}{2}\right)e^{-\frac{x}{\cos\vartheta'}}\right] \\ \quad + e^{-x}\displaystyle\int_{\pi/2}^{\pi}\frac{\sin\vartheta'\,d\vartheta'}{1-\cos\vartheta'} \\ \qquad \cdot[\cos^2\vartheta'(\cos^2\vartheta\cos^2\vartheta' + 2\sin^2\vartheta\sin^2\vartheta') + \cos^2\vartheta], \end{cases}$$

$$(55)\quad \begin{cases} \dfrac{\partial V_1}{\partial x}\cos\vartheta + V_1 = \displaystyle\int_0^{\pi/2} \frac{\sin\vartheta'\,d\vartheta'}{1-\cos\vartheta'} \\ \qquad \cdot\left\{\cos^4\vartheta'\left[e^{-x} - \left(1 - u\,\mathrm{tg}^2\frac{\vartheta'}{2}\right)e^{-\frac{x}{\cos\vartheta'}}\right]\right. \\ \qquad \left. + e^{-x} - \left(1 - v\,\mathrm{tg}^2\frac{\vartheta'}{2}\right)e^{-\frac{x}{\cos\vartheta'}}\right\}, \\ \qquad + e^{-x}\displaystyle\int_{\pi/2}^{\pi} \frac{\sin\vartheta'\,d\vartheta'}{1-\cos\vartheta'}(\cos^4\vartheta' + 1\,. \end{cases}$$

Wir integrieren nach x und unterdrücken sofort die Integrale der homogen gemachten Gleichungen (55), welche die Form $\varphi(\vartheta)\,e^{-\frac{x}{\cos\vartheta}}$ haben, weil uns nur U_1 und V_1 für $\vartheta > \pi/2$ interessiert, denn wir wollen uns auf die Zerstreuung zweiter Ordnung beschränken, und die in die Luft austretende Strahlung ist durch die U und V für $x = 0$ und $\vartheta > \pi/2$ bestimmt. Für $\vartheta > \pi/2$ müssen aber die Glieder mit $e^{-\frac{x}{\cos\vartheta'}}$ wegen der Grenzbedingung (46) verschwinden.

Die Integration ergibt für $x = 0$, wenn wir $-\cos\vartheta = s$ setzen (wo s also positiv ist),

$$(56)\quad \begin{cases} U_1 = \dfrac{1}{1+s}\left(\dfrac{1}{6} + \dfrac{s}{2} - 0{,}6971\,s^2 - \dfrac{5}{4}s^3 + 3s^4 + \dfrac{3}{2}s^5 - 3s^6\right) \\ \quad + (3 - 4s^2 + 3s^4)\dfrac{s^3}{1+s}\lg\dfrac{1+s}{s} + s^2 M_1 + 2(1-s^2)L_3 \\ \qquad + (3s^2 - 2)L_5, \\ V_1 = \dfrac{0{,}8029}{1+s} + \dfrac{s}{1+s}\left(\dfrac{1}{4} - \dfrac{s}{3} + \dfrac{s^2}{2} - s^3\right) \\ \qquad + \dfrac{s(1+s^4)}{1+s}\lg\dfrac{1+s}{s} + M_1 + L_5\,, \end{cases}$$

wo

$$(57)\quad M_1 = \int_0^1 \frac{v\,s'\,ds'}{(s+s')(1+s')};\quad L_3 = \int_0^1 \frac{u\,s'^3\,ds'}{(s+s')(1+s')};\quad L_5 = \int_0^1 \frac{u\,s'^5\,ds'}{(s+s')(1+s')}.$$

Da u und v nach (48) sich analytisch verschieden darstellen, je nachdem $\sin\vartheta \gtrless 1/n$, so zerlegen wir die Integrale in zwei Teile, von denen der erste von 0 bis s_0, der zweite von s_0 bis 1 läuft, wo

$$s_0 = \cos\vartheta_0 = \sqrt{1 - \frac{1}{n^2}} = 0{,}6613$$

ist. In dem ersten der beiden Teilintegrale machen wir die Substitution $\sin\Theta' = n \sin\vartheta'$, wo ϑ' durch $s' = \cos\vartheta'$ definiert ist, und erhalten

$$(58)\quad \begin{cases} M_1 = \frac{1}{n^2}\int_0^{\pi/2} \frac{v \sin\Theta' \cos\Theta' \, d\Theta'}{(1+\cos\vartheta')(s+\cos\vartheta')} + \frac{1}{1-s}\lg(1+s_0) \\ \qquad\qquad - \frac{s}{1-s}\lg\frac{s+s_0}{s}, \\ L_3 = \frac{1}{n^2}\int_0^{\pi/2} \frac{u\cos^2\vartheta' \sin\Theta' \cos\Theta' \, d\Theta'}{(1+\cos\vartheta')(s+\cos\vartheta')} + \frac{s_0^2}{2} - s_0(1+s) \\ \qquad + \frac{1}{1-s}\lg(1+s_0) - \frac{s^2}{1-s}\lg\frac{s+s_0}{s}, \\ L_5 = \frac{1}{n^2}\int_0^{\pi/2} \frac{u\cos^4\vartheta' \sin\Theta' \cos\Theta' \, d\Theta'}{(1-\cos\vartheta')(s+\cos\vartheta')} + \frac{s_0^4}{4} - (1+s)\frac{s_0^3}{3} \\ \qquad + (1+s+s^2)\frac{s_0^2}{2} - (1+s+s^2+s^3)s_0 \\ \qquad + \frac{1}{1-s}\lg(1+s_0) - \frac{s^5}{1-s}\lg\frac{s+s_0}{s}. \end{cases}$$

Ist s genähert gleich 1, benutzt man besser die folgenden Näherungsformeln

$$(58')\quad \begin{cases} M_1 = \frac{1}{n^2}\int_0^{\pi/2} \ldots + \lg(1+s_0) - \frac{s_0}{1+s_0} + \left(\frac{s_0}{1+s_0}\right)^2 \frac{1-s}{2}, \\ L_3 = \frac{1}{n^2}\int_0^{\pi/2} \ldots + \frac{s_0^2}{2} - s_0(1+s) + 3\lg(1+s_0) - \frac{s_0}{1+s_0} \\ \qquad - 3(1-s)\lg(1+s_0) + \frac{1-s}{2}\,\frac{s_0(4+5s_0)}{(1+s_0)^2}, \\ L_5 = \frac{1}{n^2}\int_0^{\pi/2} \ldots + \frac{s_0^4}{4} - (1+s)\frac{s_0^3}{3} + (1+s+s^2)\frac{s_0^2}{2} \\ \qquad - (1+s+s^2+s^3)s_0 + 5\lg(1+s_0) - \frac{s_0}{1+s_0} \\ \qquad - 10(1-5)\lg(1+s_0) + \frac{1-s}{2}\,\frac{s_0(8+9s_0)}{(1+s_0)^2}. \end{cases}$$

Numerische Integration ergibt

Tabelle 3.

Θ	U_1	V_1	$U_1 d_s + V_1 d_p$	$K_0 = U_0 d_s + V_0 d_p$	$\frac{U_1 d_s + V_1 d_p}{U_0 d_s + V_0 d_p} = \gamma$
0°	0,9277	0,9277	1,816	0,9795	1,854
15	0,9108	0,9387	1,810	0,9696	1,867
30	0,8559	0,9616	1,778	0,9434	1,884
45	0,7705	0,9896	1,706	0,9005	1,892
60	0,6812	1,022	1,582	0,8303	1,906
75	0,6308	1,052	1,282	0,6566	1,953
90	0,5954	1,069	0,000	0,0000	1,990

Hier bedeutet Θ den ϑ entsprechenden Austrittswinkel in Luft. Ferner ist

$$d_s = 1 - u; \quad d_p = 1 - v; \quad U = \frac{\cos^2\vartheta}{1+\cos\vartheta}; \quad V = \frac{1}{1+\cos\vartheta},$$

wie in § 1. Die Zerstreuung zweiter Ordnung verhält sich zu der erster Ordnung wie $\varkappa\gamma$, wo γ durch die letzte Kolumne der Tab. 3 gegeben ist. γ variiert nicht sehr mit dem Winkel Θ.

Demnach erhalten wir in zweiter Näherung für die spezifische Intensität in Luft nach (49)

$$(K_s + K_p)\cos\Theta\sin\Theta\, d\Theta\, d\Phi = \frac{J\varkappa}{2\pi}[U_0 d_s + V_0 d_p + \varkappa(U_1 d_s + V_1 d_p)]\cos\vartheta\sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi,$$

oder da

$$J = J_0\frac{4n}{(n+1)^2}; \quad \cos\vartheta\sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi = \frac{1}{n^2}\cos\Theta\sin\Theta\, d\Theta\, d\Phi$$

ist,

$$(59)\quad K_s + K_p = \frac{J_0\varkappa}{2\pi}\frac{4n}{(n+1)^2}\frac{1}{n^2}K_0(1+\varkappa\gamma) = 0{,}08770\, J_0 K_0 \varkappa(1+\varkappa\gamma).$$

$\varkappa = \frac{3}{8}\frac{h}{h+K}$ ergibt sich aus Tab. 2, K_0 und γ aus Tab. 3. Da $\varkappa$ im Violetten bis 0,137 anwächst, ist der Einfluß der Zerstreuung zweiter Ordnung dort ziemlich beträchtlich (rund 26 Proz.), während er im langwelligen Teil des Spektrums ganz unwesentlich ist. Das Blau des Meeres wird somit durch diese Korrektion noch ausgesprochener.

§ 4. Zweite Integrationsmethode.

Die ungenügende Konvergenz für größere Werte von x läßt es wünschenswert erscheinen, sich nach einer anderen Integrationsmethode umzusehen. Ohne diese im Augenblick durchzuführen, wollen wir sie doch andeuten.

Man entwickle U und V nach Kugelfunktionen von $s = \cos\vartheta$, setze also

$$(60)\qquad \begin{cases} U = \sum_{n=0}^{\infty} A_n P_n(s) \\ V + \sum_{n=0}^{\infty} B_n P_n(s), \end{cases}$$

wo die A und B Funktionen von x sind. Man substituiere diese Werte in (45) und berücksichtige die Entwicklung

$$s^2 = \frac{1}{3} P_0 + \frac{2}{3} P_2,$$

ferner die Integraleigenschaften der Kugelfunktionen sowie die Beziehung

$$s P_n = \frac{n+1}{2n+1} P_{n+1} + \frac{n}{2n+1} P_{n+1}.$$

Dann erhält man, wenn A' und B' die Differentialquotienten nach x bedeuten,

$$(61)\qquad \begin{cases} \sum_{n=0}^{\infty} \left\{ A_n' \left(\frac{n+1}{2n+1} P_{n+1} + \frac{n}{2n+1} P_{n-1} \right) + A_n P_n \right\} \\ \qquad = x \left\{ \left(2A_0 - \frac{4}{15} A_2 + \frac{2}{3} B_0 + \frac{J}{6\pi} e^{-x} \right) P_0 \right. \\ \qquad \left. + \left(-\frac{4}{3} A_0 + \frac{8}{15} A_2 + \frac{4}{3} B_0 + \frac{J}{3\pi} e^{-x} \right) P_2 \right\}, \\ \sum_{n=0}^{\infty} \left\{ B_n' \left(\frac{n+1}{2n+1} P_{n+1} + \frac{n}{2n+1} P_{n-1} \right) + B_n P_n \right\} \\ \qquad = x \left(\frac{2}{3} A_0 + \frac{4}{15} A_2 + 2B_0 + \frac{J}{2\pi} e^{-x} \right) P_0. \end{cases}$$

Setzt man links im ersten Summenglied $n' = n + 1$, im zweiten $n' = n - 1$, so folgt

$$(62)\quad \begin{cases} \sum_{n=0}^{\infty}\left[\frac{n}{2n-1}A'_{n-1}+\frac{n+1}{2n+3}A'_{n+1}+A_n\right]P_n \\ \qquad = x\left\{\left(2A_0-\frac{4}{15}A_2+\frac{2}{3}B_0+\frac{J}{6\pi}e^{-x}\right)P_0\right. \\ \qquad \left.+\left(-\frac{4}{3}A_0+\frac{8}{15}A_2+\frac{4}{3}B_0+\frac{J}{3\pi}e^{-x}\right)P_2\right\}, \\ \sum_{n=0}^{\infty}\left[\frac{n}{2n-1}B'_{n-1}+\frac{n+1}{2n+3}B'_{n+1}+B_n\right]P_n \\ \qquad = x\left(\frac{2}{3}A_0+\frac{4}{15}A_2+2B_0+\frac{J}{3\pi}e^{-x}\right)P_0. \end{cases}$$

Hieraus ergeben sich folgende beiden Systeme von linearen Differentialgleichungen erster Ordnung

$$(63\,a)\quad \begin{cases} \frac{1}{3}A_1'+A_0=x\left(2A_0-\frac{4}{15}A_2+\frac{2}{3}B_0+\frac{J}{6\pi}e^{-x}\right), \\ \frac{1}{1}A_0'+\frac{2}{5}A_2'+A_1=0, \\ \frac{2}{3}A_1'+\frac{3}{7}A_3'+A_2=x\left(-\frac{4}{3}A_0+\frac{8}{15}A_2+\frac{4}{3}B_0+\frac{J}{3\pi}e^{-x}\right), \\ \frac{3}{5}A_2'+\frac{4}{9}A_4'+A_3=0, \\ \frac{4}{7}A_3'+\frac{5}{11}A_5'+A_4=0, \\ \frac{5}{9}A_4'+\frac{6}{13}A_6'+A_5=0 \text{ usw.} \end{cases}$$

$$(63\,b)\quad \begin{cases} \frac{1}{3}B_1'+B_0=x\left(\frac{2}{3}A_0+\frac{4}{15}A_2+2B_0+\frac{J}{2\pi}e^{-x}\right), \\ \frac{1}{1}B_0'+\frac{2}{5}B_2'+B_1=0, \\ \frac{2}{3}B_1'+\frac{3}{7}B_3'+B_2=0, \\ \frac{3}{5}B_2'+\frac{4}{9}B_4'+B_3=0, \\ \frac{4}{7}B_3'+\frac{5}{11}B_5'+B_4=0, \\ \frac{5}{9}B_4'+\frac{6}{13}B_6'+B_5=0 \text{ usw.} \end{cases}$$

Die Integration dieser beiden Systeme und die Bestimmung der Konstanten durch die Grenzbedingungen würde die Lösung unseres Problems ergeben.

La Plata, Instituto de Física, 14. März 1924.

(Eingegangen 26. April 1924.)

2. *Ausdehnungsmessungen bei tiefen Temperaturen mit Doppelspiegeldilatometer;*

von G. Borelius und C. H. Johansson.

1. Einleitung.

Für Ausdehnungsmessungen bei tiefen Temperaturen sind schon verschiedene Methoden benutzt worden. Dewar und Fullerian[1]) ermittelten Ausdehnungskoeffizienten aus der durch Auftrieb in flüssiger Luft gemessenen Dichte. Kamerlingh Onnes und Heuse[2]), Kamerlingh Onnes und Clay[3]), sowie Scheel und Heuse[4]) untersuchten lange Stäbe mit dem Komparator. Henning[5]), Lindemann[6]) und Scheel[7]) maßen die Ausdehnung von Stäben nach der Rohrmethode von Henning. Grüneisen[8]) maß die relative Längenänderung ziemlich dicker, 25 cm langer Stäbe nach einer speziellen Spiegelmethode. Nach der Methode von Fizeau endlich sind von Ayres[9]), Dorsey[10]), Scheel[11]), Röntgen[12]), Scheel und Heuse[13]), Valentiner und Wallot[14]), Disch[15]) eine

1) J. Dewar u. Fullerian, Proc. Roy. Soc. 70. S. 237. 1902.
2) H. Kamerlingh Onnes u. W. Heuse, Com. Leiden 85. 1903.
3) H. Kamerlingh Onnes u. Clay, Com. Leiden 95b. 1906.
4) K. Scheel u. W. Heuse, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 9. S. 449. 1907.
5) F. Henning, Ann. d. Phys. 22. S. 631. 1907.
6) Ch. L. Lindemann, Phys. Zeitschr. 12. S. 1197. 1911. 13. S. 737. 1912.
7) K. Scheel, Zeitschr. f. Phys. 5. S. 167. 1921.
8) E. Grüneisen, Ann. d. Phys. 33. S. 33. 1910.
9) H. D. Ayres, Phys. Rev. 20. S. 38. 1905.
10) H. Dorsey, Phys. Rev. 25. S. 88. 1907. 27. S. 1. 1908. 30. S. 271. 1910.
11) K. Scheel, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 9. S. 3. 1907.
12) W. C. Röntgen, Münch. Ber. 1912. S. 381.
13) K. Scheel u. W. Heuse, Verh. d. Deutsch. Pys. Ges. 16. S. 1. 1914.
14) S. Valentiner u. J. Wallot, Ann. d. Phys. 46. S. 837. 1915.
15) J. Disch, Ztschr. f. Phys. 5. S. 173. 1921.

Menge verschiedener Stoffe meist in der Form kleiner Zylinderringe untersucht worden.

Mit den Stabmethoden wurden bis jetzt fast ausschließlich Mittelwerte der Ausdehnungskoeffizienten zwischen den ziemlich weit voneinander liegenden Temperaturen, die mit konstanten Kältebädern dargestellt werden können, ermittelt. Nach der Methode von Fizeau sind dazu noch kontinuierliche Messungen ausgeführt worden. Die Methode von Fizeau hat aber den Übelstand, für Stäbe schwer verwendbar oder jedenfalls noch nicht ausgeformt zu sein. Die folgende Methode ist nun für Messungen an kleinen Stäben oder Drahtstückchen beabsichtigt. Sie ist zunächst für Messungen an Kupfer, Zink und Cadmium benutzt worden.

Nachdem unsere hier mitgeteilten Messungen an Zink und Cadmium schon abgeschlossen waren, erschien eine Arbeit von Grüneisen und Goens[1]) über denselben Gegenstand. Da diese Forscher in der Herstellung von geeignetem Untersuchungsmaterial weiter gekommen sind als wir, können unsere Messungen an diesen Metallen jetzt hauptsächlich als Beleg ihrer Resultate von Interesse sein.

2. Der Doppelspiegeldilatometer.

Zur Beobachtung der Ausdehnung ist eine Vorrichtung benutzt worden, die wir als Doppelspiegeldilatometer bezeichnen können. Sie ist der Königschen Doppelspiegelmethode zur Beobachtung der Biegung von Stäben nachgebildet worden. Ein hartgewalzter Messingstreifen liegt auf zwei horizontalen Schneiden in kleiner Entfernung. Die freien Enden des Streifens sind nach unten gebogen und tragen gegeneinander gerichtete kleine Glasprismen, die als Spiegel dienen sollen. In der Mitte zwischen den Schneiden liegt von oben das untere schneidenförmige Ende des Probestabes am Streifen an und gibt ihn eine kleine Biegung nach unten. Bei der Ausdehnung des Probestabes wächst die Biegung, und der Winkel zwischen den Spiegeln ändert sich in einer Weise, die nur von der Senkung der Streifenmitte x und dem Schneidenabstand b abhängt, von den elastischen Eigenschaften des Streifens dagegen

1) E. Grüneisen u. E. Goens, Phys. Zeitschr. 24. S. 506. 1923.

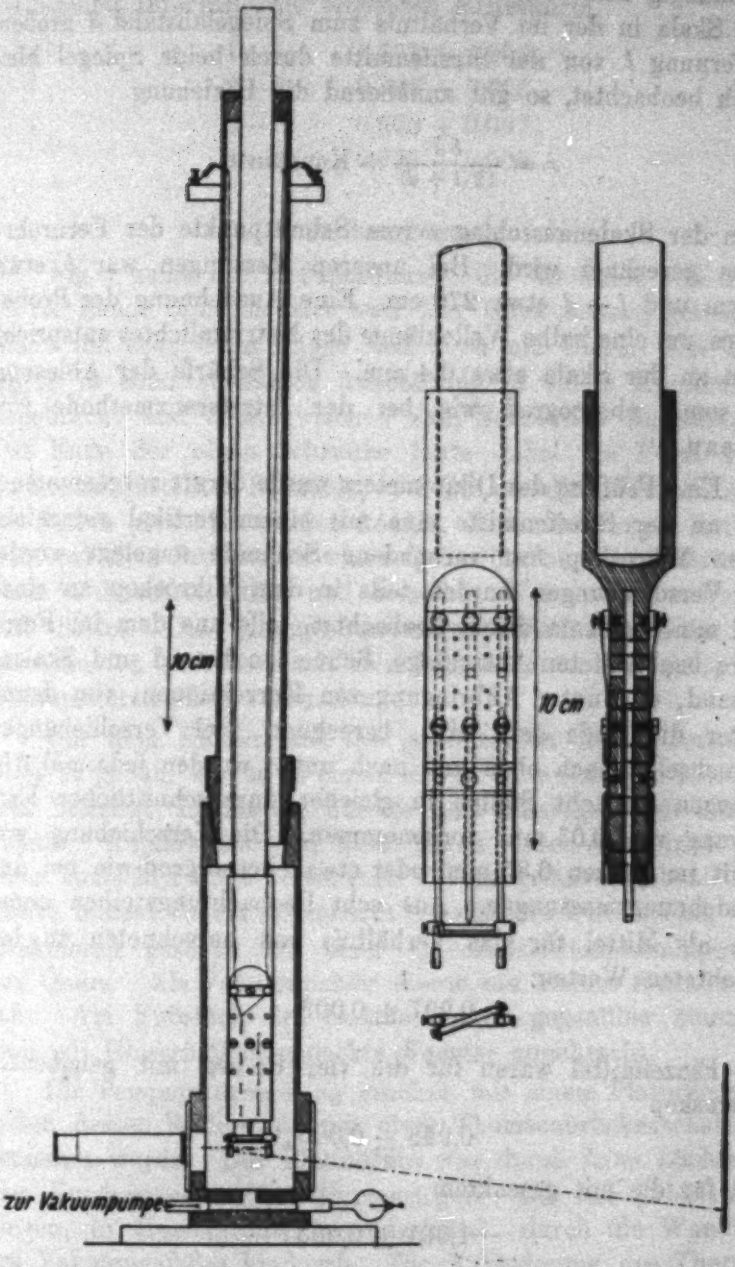


Fig. 1.

unabhängig sein soll. Wird (vgl. Fig. 1) mit einem Fernrohr eine Skala in der im Verhältnis zum Spiegelabstand d großen Entfernung l von der Streifenmitte durch beide Spiegel hindurch beobachtet, so gilt annähernd die Beziehung

$$x = \frac{b\,s}{12\,(l+d)} + \text{Konstante},$$

wenn der Skalenausschlag s vom Schnittpunkte der Fernrohrachse gerechnet wird. Bei unseren Messungen war b etwa 2,6 cm und $l + d$ etwa 270 cm. Eine Ausdehnung des Probestabes um eine halbe Wellenlänge des Natriumlichtes entspricht dann an der Skala etwa 0,4 mm. Die Schärfe der Ablesung ist somit ebensogroß wie bei der Interferenzmethode von Fizeau.

Eine Prüfung des Dilatometers wurde derart vorgenommen, daß an der Streifenmitte eine mit einem vertikal verschiebbaren Mikroskop fest verbundene Schneide angelegt wurde. Die Verschiebungen wurden teils in dem Mikroskop an einer 0,01 mm-Glasskala direkt beobachtet, teils aus dem im Fernrohre beobachteten Ausschlage, Schneidenabstand und Skalenabstand, und unter Anbringung von Korrektionen, von denen später die Rede sein wird, berechnet. Bei Verschiebungen abwechselnd nach oben und nach unten wurden jedesmal Ablesungen an acht Stellen in gleicher durchschnittlicher Entfernung von 0,05 mm vorgenommen. Die Verschiebung war somit im ganzen 0,35 mm, oder etwa ebenso groß wie bei den Ausdehnungsmessungen. Aus acht Beobachtungsreihen ergab sich als Mittel für das Verhältnis von berechneten zu beobachteten Werten:

$$0{,}997 \pm 0{,}003.$$

Die Einzelmittel waren für die vier Reihen mit gehobenem Mikroskop

$$0{,}993 \pm 0{,}006,$$

und für die mit gesenktem

$$1{,}001 \pm 0{,}003.$$

Die Methode scheint somit richtige Werte zu geben. Die Werte sind auch in weiten Grenzen von der Biegung des

Streifens unabhängig. Wir erhielten nämlich für die verschiedenen Intervalle die folgenden Mittelwerte:

1—5:	$1{,}001 \pm 0{,}003$,
2—6:	$0{,}998 \pm 0{,}006$,
3—7:	$0{,}993 \pm 0{,}007$,
4—8:	$0{,}995 \pm 0{,}005$.

3. Meßanordnung.

Fig. 1 zeigt die Meßanordnung, die für Stäbe von 6 bis 12 cm Länge dimensioniert war. Zur Untersuchung gelangten Stäbe von etwa 8 cm Länge und 2—4 mm Dicke. Der Stab wurde in einer vertikalen Ausbohrung in einem Kupferstück angebracht und oben zwischen zwei Schrauben eingeklemmt. Das Ende der einen Schraube hatte dabei die Form einer horizontal gestellten Schneide, von der aus die effektive Länge des Stabes gerechnet werden konnte. In Ausbohrungen beiderseits von dem Probestabe waren Quarzröhrchen eingesetzt und oben in derselben Höhe und derselben Weise wie der Probestab fixiert. Die Quarzröhren waren unten mit einem angeschraubten Querstück mit zwei Schneiden zur Auflegung des Dilatometerstreifens verbunden.

Um dem Kupferstück die gewünschten tiefen Temperaturen zu geben, war es an einem langen dünnwandigen Messingrohr befestigt, in das die flüssige Luft hineingegossen werden konnte. Kupferstück und Rohr waren außen von einem mit einer konischen Fuge versehenen Vakuumgefäß umgeben. Das Ganze bildete so ein zerlegbares metallisches Dewargefäß. Das Evakuieren geschah mit einer Quecksilberdampfstrahlpumpe aus Quarz. Als Vakuumprüfer diente ein kleines Entladungsrohr. Am Fußstück des Gefäßes waren gegenüber einander zwei mit Glasscheiben gedeckte Fenster angebracht.

Die Temperaturmessung geschah mit einem Platinthermometer, dessen Widerstand mit einer Thomsonbrückenschaltung gemessen wurde. Der Platindraht war durch feine Löcher in dem Kupferstück isoliert durchgezogen. Die vier Zuleitungen gingen, in Messingröhrchen eingekittet, durch die Wandung des Vakuumgefäßes hindurch. Die Kalibrierung des Thermometers wurde bei den Temperaturen des flüssigen Sauerstoffs,

des Kohlensäureschnees, des Eises und des siedenden Wassers ausgeführt und ergab für die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes:

$$R = R_0 (1 + 0{,}003740\, t - \beta t^2),$$

wo

$$\beta = 0{,}734 \cdot 10^{-6} \text{ für } t < 0$$

und

$$\beta = 0{,}420 \cdot 10^{-6} \text{ für } t > 0$$

ist.

Tiefe Temperaturen wurden wie gesagt mit flüssiger Luft hergestellt. Nach dem Abdampfen der Luft stieg die Temperatur des Kupferstückes zuerst mit etwa ein Grad pro Minute. Durch eine im Messingrohre eingeführte elektrische Heizspirale konnte auch bei höheren Temperaturen eine ähnliche Geschwindigkeit festgehalten werden. Eine kontinuierliche Senkung der Temperatur von der Zimmertemperatur aus bis zu etwa $-80°$ wurde dadurch erzielt, daß ein mit flüssiger Luft gefülltes Glasrohr in dem Messingrohr mehr oder weniger weit hineingeführt wurde.

4. Korrektionen und Fehlerquellen.

An der nach Gl. (1) berechneten Ausdehnung des Probestabes müssen verschiedene Korrektionen angebracht werden.

1. Die Tangentkorrektion der Skalenablesung wird durch den Faktor

$$\frac{4 \operatorname{tg} \varphi}{\operatorname{tg} 4\varphi} = 1 - \frac{5}{16} \frac{s^2}{l^2} + \cdots$$

angebracht.

2. Der Lichtstrahl erfährt in den Glasfenstern und in einer Glasscheibe, die vor der durchsichtigen, an einer Gelatinehaut gezeichneten Skala als Schutz angebracht war, eine Parallelverschiebung. Die Korrektion hierfür beträgt annähernd

$$\frac{s}{l} \frac{n-1}{n} \cdot d,$$

wo n Brechungsindex des Glases und d die gesamte Dicke von Fenstern und Skala bedeutet. d war gleich 8 mm, n wurde zu 1,5 gesetzt.

3. Der Prismenabstand d, der von geeignetem Punkte im Innern der Prismen gerechnet werden muß, ändert sich bei der Ausdehnung. Die Änderung beträgt aber nur wenige

Millimeter und ist bei der Seite vom Skalenabstand (etwa 280 cm) zu versäumen.

4. Das Ende des Probestabes wurde immer in der Mitte zwischen den beiden Schneiden an dem federnden Streifen angelegt. Eine fehlerhafte Anlegung kann zwar ein Fehler hervorbringen, die seitliche Verschiebung muß aber, wie leicht berechnet werden kann, bei einem Schneidenabstand von 26 mm etwa 1 mm betragen, damit in der berechneten Ausdehnung ein Fehler von 1 Proz. auftreten soll. So große Verschiebungen können nun leicht vermieden werden.

5. Die Quarzröhren dehnen sich aus. Hierfür wird korrigiert, indem zum berechneten Ausdehnungskoeffizienten des Probestabes der des Quarzes addiert wird. Es war zwar eine kleine Differenz zwischen den effektiven Längen des Probestabes und der Quarzröhren vorhanden. Da die Schneiden in derselben Höhe wie die zuhörenden Schrauben angebracht waren, war diese Differenz gleich der Senkung der Streifenmitte und konnte wegen der Kleinheit der Ausdehnung des Quarzes versäumt werden. Für die Berechnung der Ausdehnung des Quarzes wurden die Messungen von Dorsey zugrunde gelegt.

6. Die Änderung des Schneidenabstandes mit der Temperatur gibt zum berechneten Ausdehnungskoeffizienten die Korrektion

$$\frac{x}{L} \cdot \alpha,$$

wo x die Senkung der Streifenmitte unter der Schneidenhöhe, L die Länge des Probestabes und α den Ausdehnungskoeffizient des Schneidenstückes bedeutet. Diese Korrektion, die nicht angebracht worden ist betrug bei einem zuerst benutzten Schneidenstück aus Messing höchstens $0{,}15 \cdot 10^{-6}$ und wurde später durch die Benutzung von Invar verschwindend klein gemacht.

7. Da die Herstellung des Schneidenstückes ganz aus Invar wegen Mangel an Material zunächst nicht möglich war, wurde es teils aus Invar, teils aus Messing verfertigt. Dieses Stück hatte im Gegensatz zu dem ganz aus Messing gemachten, eine kleine Eigenausdehnung in vertikaler Richtung, für die rechnerisch korrigiert werden mußte.

8. Die leicht berechnete elastische Längenänderung des Probestabes wegen der Rückwirkung des gebogenen Streifens

war bei den benutzten Stabdimensionen immer verschwindend klein.

9. Die Biegung des Streifens wegen der Schwere der Prismen kann, wie eine Berechnung ergab, höchstens einen Fehler von 0,5% im Ausdehnungskoeffizient herbeiführen.

10. Besonders gefährlich wäre es, wenn bei dem Gang der Temperatur zwischen Probestab und Platintermometer größere Temperaturunterschiede entstehen könnten. Es ist dies eine Schwierigkeit, die jede Methode, die nicht mit konstanten Temperaturbädern arbeitet, entgegensteht. Bei der Konstruktion des Apparates ist dieser Sache besondere Aufmerksamkeit gewidmet. Bei einer Temperaturänderung von 1 Grad pro Minute dürfte der Unterschied nicht groß sein können. Bei der Festhaltung einer konstanten Geschwindigkeit der Temperaturänderung wird sein Einfluß auf den berechneten Ausdehnungskoeffizienten noch weiter herabgesetzt. In der Tat haben wir auch bei sinkender und steigender Temperatur gut übereinstimmende Werte erhalten.

11. Andere Fehlerquellen sind Temperaturunterschiede in den verschiedenen Teilen des Feders, Reibung an den Schneiden, Umwandlungs- und Nachwirkungserscheinungen verschiedener Art in den Apparatteilen. Es ist aber zu erwarten, daß diese Sachen mehr zufällige Fehler hervorbringen können, deren Einfluß bei dem Durchgang größerer Temperaturgebiete ausgeglichen werden. Über die Größe der zufälligen Fehler geben die im folgenden Abschnitt mitgeteilten Versuchsreihen Aufschluß.

5. Messungen an Kupfer zur Prüfung der Methode.

Unter variierten Bedingungen sind zu verschiedenen Zeiten mehrere Versuchsreihen an Kupfer ausgeführt worden. Dabei gelangten zwei verschiedene Kupferdrahtstücke zur Untersuchung, von denen das eine als besonders rein ausgewählt war und dessen Widerstand von der liefernden Firma: Sieverts Kabelwerke zu Stockholm zu 1680 Ohm/cm bei 15° angegeben wurde.

Bei der Berechnung der Ausdehnungskoeffizienten wurden von den korrigierten Skalenablesungen s geeignete, von der Temperatur linear abhängige Näherungswerte, Konst. $+ c \cdot t$, abgezogen, und die erhaltenen Differenzen Δ wurden (vgl. Fig. 2) gegen t in ziemlich großem Maßstabe aufgetragen,

graphisch ausgeglichen und von 20 zu 20° deriviert. Die Ausdehnungskoeffizienten wurden dann aus

$$\alpha = k\left[\frac{d\Delta}{dt} + c\right] + \alpha_{\text{Quarz}}$$

berechnet, wo k eine vom Schneiden- und Skalenabstand und Stablänge abhängige Konstante ist.

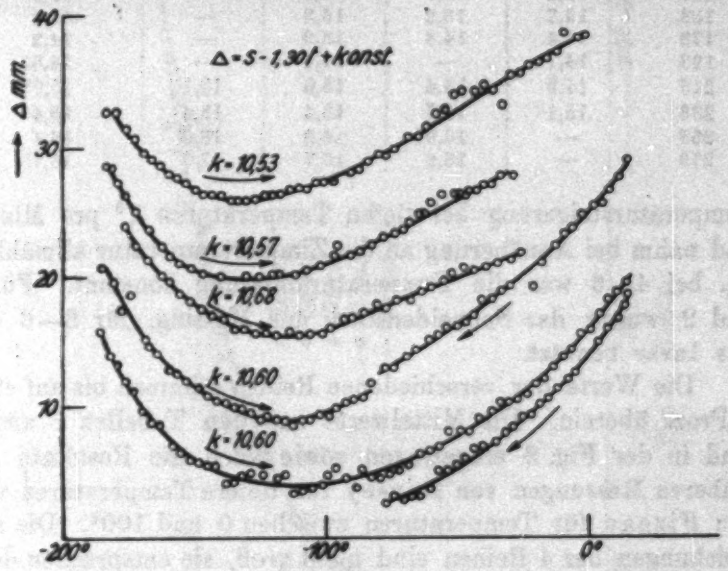


Fig. 2.

Die Resultate der 6 Versuchsreihen sind in Tab. 1 (für das reinste Kupfer) und Tab. 2 zusammengestellt worden. Die Reihen 1—5 sind bei steigender, 6 bei abnehmender Temperatur aufgenommen. Bei 1—3 war die Geschwindigkeit der

Tabelle 1.

Reinstes Kupfer.

T	1.	2	$\alpha_m \cdot 10^6$
103	10,6	10,0	10,3
113	11,4	11,1	11,25
133	12,7	12,8	12,75
153	13,9	13,7	13,8
173	14,4	14,3	14,35
193	14,9	14,7	14,8
213	15,2	15,0	15,1
233	15,3	15,3	15,3

Tabelle 2.
Kupfer.

T	3.	4.	5.	6.	$\alpha_m \cdot 10^6$
103	10,2	9,8	10,1	—	10,05
113	11,1	11,0	11,1	—	11,05
133	12,2	12,1	12,4	—	12,2
153	13,7	13,2	13,3	—	13,4
173	14,4	14,8	13,9	—	14,2
193	14,7	—	14,4	—	14,55
213	14,9	15,4	15,0	15,1	15,05
233	15,1	15,7	15,4	15,4	15,4
253	—	16,0	16,2	16,0	16,1
273	—	16,6	16,7	17,0	16,75

Temperatursteigerung bei tiefen Temperaturen 1° pro Minute und nahm bei Annäherung an die Zimmertemperatur allmählich ab, bei 4—6 war die Temperaturänderung konstant. Für 1 und 2 wurde das Schneidenstück aus Messing, für 3—6 das aus Invar benutzt.

Die Werte der verschiedenen Reihen stimmen bis auf etwa 4 Proz. überein. Die Mittelwerte aus den Tabellen 1 und 2 sind in der Fig. 3 eingetragen sowie auch die Resultate der früheren Messungen von Dorsey für tiefere Temperaturen und von Fizeau für Temperaturen zwischen 0 und 100°. Die Abweichungen der 4 Reihen sind nicht groß, sie entsprechen doch wahrscheinlich einer kleinen Verschiedenheit der verschiedenen Kupferproben. Gemäß der von der Theorie von Grüneisen[1]) geforderten Ähnlichkeit der Kurven für Ausdehnungskoeffizienten und spezifischen Wärmen bei tiefen Temperaturen können die Werte aus Tab. 2 durch die gezogene Kurve mit der Gleichung

$$\alpha = \frac{C_p}{370000 - 19\,U}$$

befriedigt werden, wo C_p und $U = \int_0^T C_p\,dT$ den nach Messungen von Nernst[2]) und Kamerlingh Onnes[3]) von Miething[4]) berechneten Tabellen entnommen sind, und nur die zwei Kon-

1) E. Grüneisen, Ann. d. Phys. 39. S. 257. 1912.
2) W. Nernst, Sitzungsber. Preuß. Akad. 1912. S. 1162.
3) H. Kamerlingh Onnes, Leiden Com. Nr. 148. 1914.
4) H. Miething, Tabellen usw., Halle 1920.

stanten passend gewählt wurden. Die Beobachtungen an dem reinsten Kupfer sowie die Messungen Dorseys stimmen mit

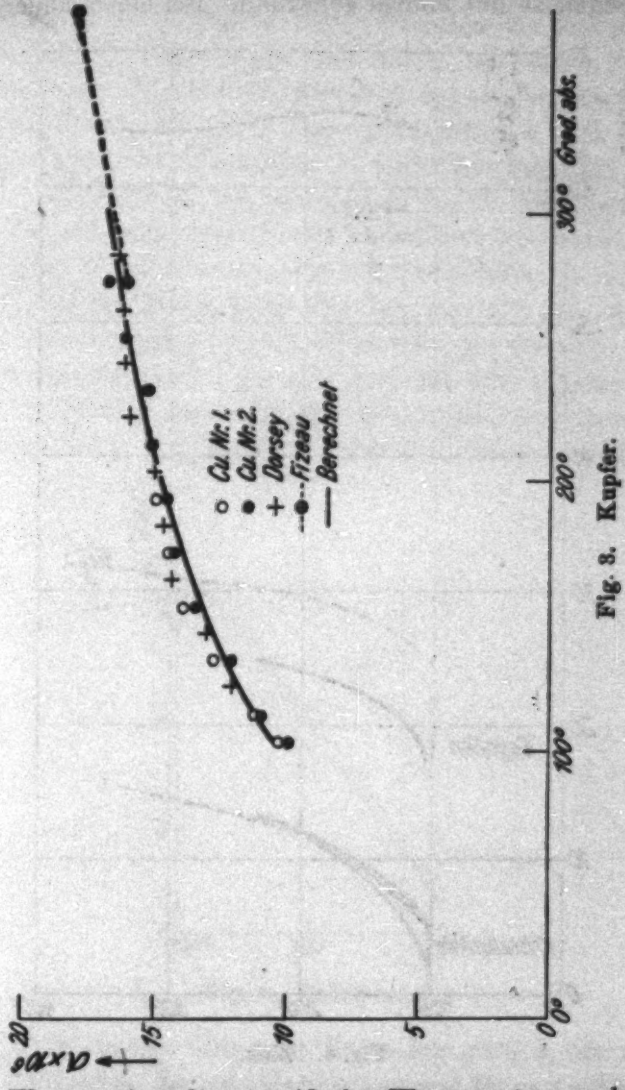


Fig. 3. Kupfer.

diesen Werten für die spezifische Wärme etwas schlechter überein, sie geben etwas höhere Werte der charakteristischen Temperaturen der benutzten Kupferproben.

6. Messungen an Zink und Cadmium.

Die von uns untersuchten Proben von Zink und Cadmium (Marke „Kahlbaum") waren in Glasröhren von etwa 3 mm

innerer Weite gegossen. Bei einem Teil der Proben wurde durch schnelles Herausziehen des Rohres aus dem Ofen die ganze Schmelze auf einmal abgekühlt. Bei einem anderen Teil

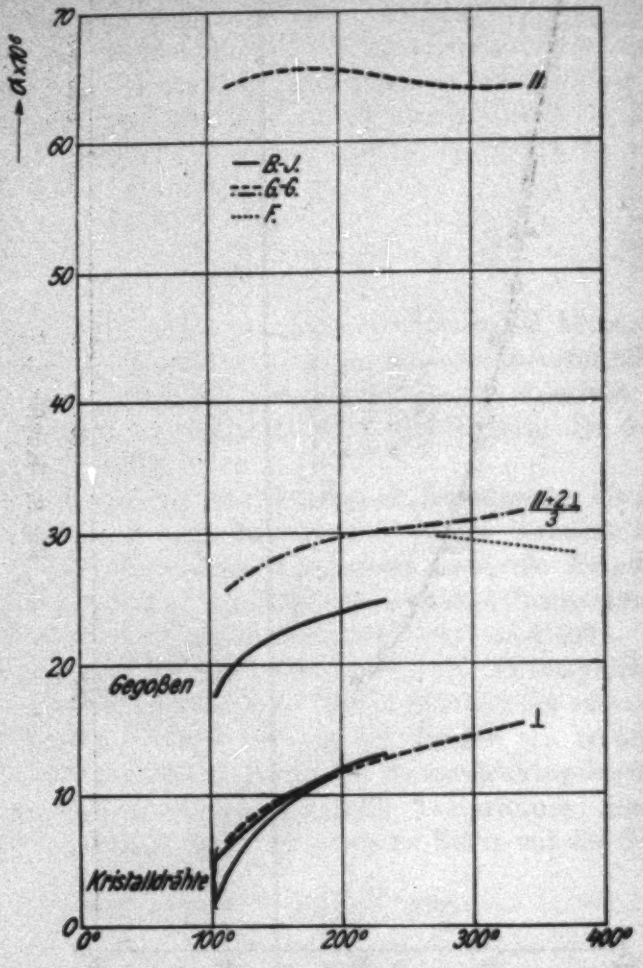


Fig. 4. Zink.

wurde der vertikal gestellte Röhrenofen mit einer Geschwindigkeit von nur etwa 1 mm pro Minute gehoben, so daß das Erstarren langsam von unten erfolgte. Im ersten Falle wurde ein wenig orientiertes Kristallgefüge erhalten, im zweiten eine bestimmte Orientierung der Kristallachse der hexagonal kristallisierenden Metalle.

Die Resultate für Zink sind in der Fig. 4 mit denen von Grüneisen und Goens zusammengestellt. Die gestrichelten Kurven geben die Resultate dieser Forscher für senkrecht ($\perp$) und parallel ($\parallel$) zur Achse orientierte, aus einer Schmelze herausgezogene Einkristalldrähte und dazwischen die hieraus berechnete Kurve für nicht orientiertes Material ($\frac{1}{3}(2\perp + \parallel)$). Als eine Stütze der Messungen ist hervorzuheben, daß die von Fizeau an Material aus gepreßtem Pulver erhaltenen Ausdehnungskoeffizienten ihrer Größe nach dieser berechneten Kurve naheliegen. Unsre langsam erstarrten Zinkdrähte (in der Figur als Kristalldrähte bezeichnet) stimmen nun mit den senkrecht zur Achse orientierten Einkristalldrähten gut überein.

Die Resultate für Cd, von dem wir zwei gegossene und zwei Kristalldrähte untersuchten, waren ganz analog, nur war die Orientierung der langsam erstarrten Drähte nicht genau

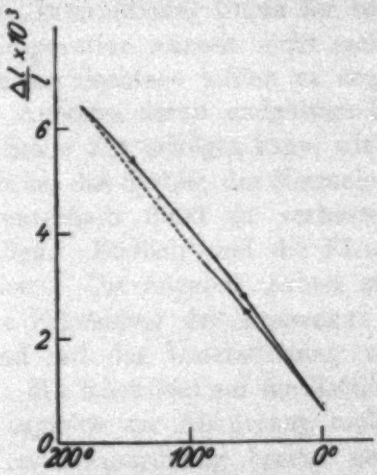


Fig. 5. Cadmium.

senkrecht zur Achse. Die eine Kurve lag etwa 3, die andere etwa $1 \cdot 10^{-6}$ über der von Grüneisen und Goens erhaltenen $\perp$-Kurve.

Für die Verhältnisse in einem Gefüge aus Kristallen mit großer Verschiedenheit der Ausdehnung in verschiedenen Richtungen geben die folgenden Messungen an einem gegossenen Cd-Draht ein Beispiel. Bald nach der Herstellung der schnell erstarrten Probe war der Ausdehnungskoeffizient bei Zimmer-

temperatur $35 \cdot 10^{-6}$. Nach 6 Monaten war er zu $30 \cdot 10^{-6}$ geändert, was wohl die Ausgleichung innerer Spannungen durch teilweise Umkristallisation oder Gleitungen im Kristallgefüge zuzuschreiben ist. Wenn nun dieses gealterte Material abgekühlt und wieder erwärmt wurde, ergab es die in der Fig. 5 gezeichnete, bei Zimmertemperatur geschlossene Hysteresisschleife. Ordinate ist hier die relative Längenänderung.

Stockholm, Physikal. Institut der Technisch. Hochschule, Mai 1924.

(Eingegangen 10. Mai 1924.)

3. *Beitrag zur Erweiterung und Verbesserung des Systems sekundärer Wellenlängennormalen; von P. Wallerath.*

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn.)

1. Einleitung.

Für die Verbesserung des Systems der Wellenlängen sind bekanntlich vor einer Reihe von Jahren gewisse internationale Vereinbarungen getroffen worden, die in ihren Grundzügen auch heute noch gelten, wenngleich die damalige Trägerin der Vereinbarungen, die „International Union for solar research" als internationale Korporation zurzeit nicht mehr existiert. Unabhängig von dieser Sachlage schien es angezeigt, die Mitarbeit an dieser Aufgabe, deren endgültige Lösung nicht von einer einzelnen Stelle aus erfolgen kann, wieder aufzunehmen. Insbesondere gilt es, das System der Normalen in dem Wellenlängenbereiche unterhalb 3000 zu verbessern und gewisse Lücken auszufüllen. Endlich sind die Eisennormalen durch andere zu ergänzen. Die folgende Arbeit stellt einen ersten Bericht über die Ergebnisse der Messungen dar die ich auf Veranlassung und mit der Unterstützung von Prof. Konen ausgeführt habe. Mit Rücksicht auf die Kritik der gewonnenen Endzahlen und zugleich zur Abkürzung molarer Mitteilungen ist dabei die Versuchsanordnung breiter geschildert, als es sonst vielleicht erforderlich gewesen wäre.

2. Methode, Versuchsanordnung und Apparate.

Wie schon K. W. Meissner[1]) zu Eingang seiner „Interferometrischen Wellenlängenmessungen im roten Spektralbezirk" hervorhebt, kommt für eine exakte Bestimmung der Wellenlänge irgendwelcher Spektrallinien in unmittelbarer Anlehnung an die primäre Wellenlängennormale Cd, λ 6438

1) K. W. Meissner, Ann. d. Phys. 51. S. 95—116. 1916.

Å.-E. nur eine einzige Methode in Frage: die von Perot und Fabry[1]) ersonnene, von Fabry und Buisson[2]) verbesserte Interferenzmethode. Nach diesem Verfahren, das die bereits international festgelegten sekundären Normalen geliefert hat, und nach welchem exakte interferometrische Wellenlängenvergleiche heute ausschließlich durchgeführt werden, sind auch die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit gewonnen. Da seine Theorie im einzelnen bereits des öfteren dargelegt worden ist[3]), [4]), [5]), [2]), [6]), [7]), beschränke ich mich in dieser Mitteilung darauf, die zur Berechnung der Versuchsergebnisse dienenden Formeln an gegebener Stelle kurz zu erläutern.

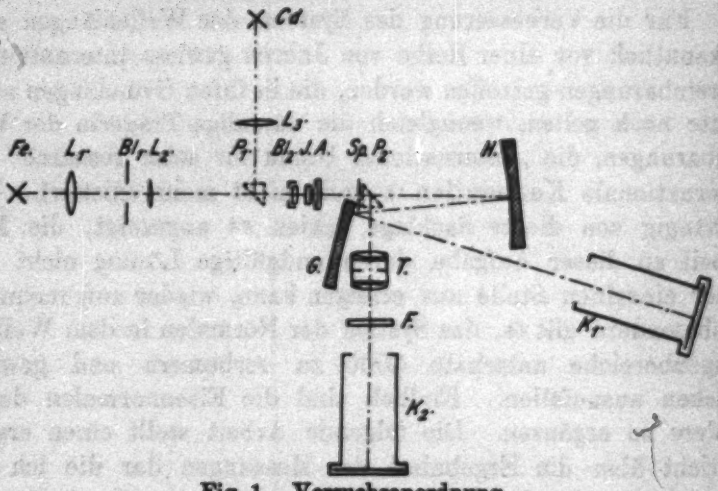


Fig. 1. Versuchsanordnung.

Eine schematische Darstellung der Versuchsanordnung gibt Fig. 1. Das Licht der Eisenbogenlampe Fe wird durch die einfache Quarzlinse L_1 auf die vertikale Blende Bl_1 projiziert, die in der Höhe der optischen Achse einen wagerechten Spalt von $1^1/_4$ mm Breite aufweist. Je eine zu diesem parallele Gerade in gleichem Abstand von der Mitte des Schlitzes be-

1) Ch. Fabry u. A. Perot, Astroph. Journ. 15. S. 73—96. 1902.
2) Ch. Fabry u. H. Buisson, Journ. de Physique, März 1908.
3) Ch. Fabry u. A. Perot, Ann. de Chim. 25. S. 110. 1902.
4) Lord Rayleigh, Phil. Mag. (6) 11. S. 685—703. 1906.
5) P. Eversheim, Zeitschr. f. wiss. Photogr. (5) 5. S. 152—180. 1907.
6) A. H. Pfund, Astroph. Journ. 28. S. 197—211. 1908.
7) P. Eversheim, Ann. d. Phys. 30. S. 815—839. 1909.

grenzen auf der Blende einen horizontalen Streifen von 12 mm Breite, in dessen Mitte die $1^1/_4$ mm-Zone für den Durchgang des Eisenbogenlichtes frei ist. Der Abstand der Blende Bl_1 von L_1 ist gleich der doppelten Brennweite dieser Linse. Der mit senkrechter Achse brennende Pfund-Bogen[1]) wird durch L_1 auf Bl_1 abgebildet und auf eine solche Länge ausgezogen, daß die einander zugekehrten Elektrodenenden im Blendenbild genau die obere, bzw. untere Grenzmarke berühren. Der Bogen brennt dann mit der vom Wellenlängenausschuß der Internationalen Union vorgeschriebenen Länge, und nur seine zur Achse senkrechte Zentralzone von $1^1/_4$ mm Breite wird als Lichtquelle benutzt — wie verlangt. Das von Bl_1 durchgelassene Licht wird mit schwacher Neigung durch die einfache Quarzlinse L_2 auf das Interferometer I projiziert. Die Güte der von Zeiss hergestellten Interferometerplatten sowie die Gleichmäßigkeit der auf ihnen niedergeschlagenen Silberspiegel gestatteten, eine kreisförmige mittlere Partie der Platten von etwa 10 mm Durchmesser für die Interferenz auszunutzen. Die Blende Bl_2, welche die vordere Quarzplatte des Etalons bedeckt, gibt diesen Teil der versilberten Luftschicht für das Licht frei. Unmittelbar hinter dem Interferometer befindet sich der Quarz-Fluorit-Achromat A. von 250 mm Brennweite, ebenfalls von der Firma Zeiss, der speziell für kurze Wellen und für Grün korrigiert ist.[2]) In der Brennebene von A schneidet der Präzisionsspalt Sp aus dem hier entworfenen System von Interferenzringen den senkrechten Durchmesser heraus. Sp gehört zu dem Spektrographen, der des weiteren noch aus dem Konkavgitter G, dem Hohlspiegel H und der Kamera K_1 besteht. Das diesen Spalt passierende Licht trifft auf den Hohlspiegel H, einen von Brashear in Pittsburg, Pa. (Allegheny) U. S. A., gelieferten Gittermetallspiegel von 1 m Brennweite, der praktisch fehlerfreie Bilder liefert. Die Distanz Sp—H ist genau gleich der Brennweite dieses Hohlspiegels. H ist um einen kleinen Betrag aus der Stellung normal zur optischen Achse der Apparatur gedreht, so daß das von diesem Spiegel

1) A. H. Pfund, Astroph. Journ. 27. S. 296—298. 1908.

2) Eine systematische Untersuchung ultraviolett durchlässiger Linsen nach einer der Hartmannschen nachgebildeten Methode ist im hiesigen Institut ausgeführt worden. (Diss. Lauscher, 1921.)

reflektierte Parallelstrahlenbündel das Konkavgitter G, welches unmittelbar neben dem Spalt Sp aufgestellt ist, mit nur sehr schwacher Neigung gegen die optische Achse trifft. G ist ein von Rowland hergestelltes Konkavgitter von 12 Fuß (= 4 m) Krümmungsradius. Es enthält 10000 Furchen pro Zoll (= 2,54 cm). Die Furchenlänge beträgt 50 mm und die Gesamtfurchenzahl 45000.[1]) Das Spektrum 1. Ordnung ist beiderseits sehr lichtstark, dasjenige 2. Ordnung auf der benutzten Seite von ausreichender Intensität, um sämtliche in das Programm der vorliegenden Arbeit aufgenommenen Linien, die in 2. Ordnung photographiert werden mußten, genügend lichtstark zu erhalten. Die Dispersion dieses Gitters beträgt in der 1. Ordnung 12 Å.-E./mm; in der 2. Ordnung lassen sich bei angemessener Spaltbreite Linien von 0,7 Å.-E. gegenseitiger Entfernung noch so scharf voneinander getrennt photographieren, daß die Messung der Interferenzringdurchmesser durch die Nachbarlinie nicht gestört wird.

Eine passende Dimensionierung des Spaltes Sp und geeignete Montierung des Gitters G gestatten, mit letzterem so nahe an Sp heranzugehen, daß der Spaltschlitz und die Mitte seines von H auf dem Gitter entworfenen Bildes — vom Hohlspiegel aus betrachtet — nur etwa 2° voneinander entfernt sind. Diese Anordnung in Verbindung mit der Möglichkeit, das Gitter derart zu drehen und die Kamera K_1 jeweils so zu justieren, daß das zu photographierende Spektralgebiet in der Richtung der Gitternormale liegt, beseitigen den Astigmatismus der Bilder praktisch vollkommen.

Die photographische Platte, auf welcher in K_1 ein fast normales Spektrum entworfen wird, steht parallel zur Gitterfläche. Es werden ebene Platten von der Größe 5 × 9 cm verwandt, auf denen ein Bereich von etwa 1000 Å.-E. des Spektrums 1. Ordnung in seiner ganzen Ausdehnung scharf photographiert werden kann.

Zur Aufnahme des Ringsystems der primären Normale schlug ich den schon von Burns und Meggers[2]) mit Erfolg

1) Das Gitter ist eine Leihgabe von Prof. J. S. Ames an Prof. Konen. Auch an dieser Stelle sei dafür gedankt.

2) K. Burns u. W. F. Meggers, Bull. Bur. Stand. 12. S. 179 bis 197. 1915.

betretenen Weg ein, bei welchem die Aufnahme des Versuchsspektrums und die der Vergleichslinie nicht neben-, sondern nacheinander gemacht werden.[1]) Das Licht der seitlich der optischen Achse motierten ∩-förmigen Quarz-Cadmiumlampe *Cd* (vgl. Fig. 1) von Heraeus-Hanau/Main wird durch die Quarzlinse L_2 auf das totalreflektierende Quarzprisma P_1 projiziert, von diesem in die optische Achse hineingelenkt und unter schwacher Neigung zum Interferometer gesandt. Es passiert dann das Etalon *I*, den Achromaten *A* und den Spektrographenspalt *Sp* unter denselben optischen Bedingungen wie das Eisen- oder das Neonlicht. Unmittelbar hinter *Sp* wird es durch das zweite Reflexionsprisma P_2 im rechten Winkel zur optischen Achse wieder abgelenkt und trifft bei *T* auf das Objektiv der Kamera K_2, ein Zeiss-Tessarsystem von 135 mm Brennweite und einer relativen Öffnung von *F*: 4,5. Auf dem Wege von *T* zur photographischen Platte in K_2 passiert das Cadmiumlicht noch das Filter *F*, ein Wratten- und Wainright-Rotfilter. Von sämtlichen Wellenlängen des Cadmiums läßt es nur die rote Linie λ 6438 Å.-E. durch. Für die Aufnahme der Vergleichsnormale benutzte ich in K_2 photographische Platten von der Größe 6 × 6 cm.

Mit Ausnahme des Gitters und des Hohlspiegels sind sämtliche Hilfsapparate wie Linsen, Spalte, Prismen, Kameras und auch das Interferometer an Reitern befestigt, die längs gußeisernen optischen Bänken geradlinig verschoben und an jeder gewünschten Stelle unverrückbar festgeklemmt werden können. Die optischen Bänke, Gitter und Hohlspiegel sind auf einem massiven Tisch montiert, welcher erschütterungsfrei in einem Laboratorium des Kellergeschosses aufgestellt ist. Die Lichtquellen befinden sich getrennt von dem optischen Aufbau auf besonderen Stativen, die auf dem Holzfußboden des Versuchsraumes stehen, während der Tisch mit der Apparatur auf dem Zementboden aufgestellt ist, der in einem Abstand von $^1/_2$ m unterhalb des Holzfußbodens vorhanden ist. Selbst bei Expositionen von mehrstündiger Dauer war nicht der geringste Einfluß einer Erschütterung an den Aufnahmen feststellbar.

---

1) Auch andere Verfahren wurden versucht.

Auf die Aufstellung des Etalons wurde ganz besondere Sorgfalt verwandt. Der von Eversheim konstruierte, von ihm zu seinen Wellenlängennormalenmessungen[1], [2], [3], [4] benutzte Interferenzapparat ist so zweckmäßig und gut, daß er unverändert benutzt wurde.

Als Distanzstücke im Interferometer dienen Ringe aus Invar bzw. Homogenquarz. Von Invarstücken habe ich zur Herstellung der Interferenzspektrogramme, welche den in dieser Arbeit mitgeteilten Versuchsergebnissen zugrunde liegen, nur einen 5 mm-Ring benutzt. Homogenquarzringe lieferte mir die Firma W. C. Heraeus-Hanau/Main nach meinen Angaben in unbearbeitetem Zustande. Das Schleifen derselben mit wäßerigem Schmirgelbrei und trockenem Pariserrot besorgte ich selbst, wobei die optische Kontrolle der letzten Korrekturen nach der Anleitung Meissners[5] durchgeführt wurde. Von solchen Quarzringen habe ich vorläufig drei in Benutzung; ihre Dicken betragen 2 mm, 7,5 mm und 11 mm.

Zur Erzeugung des Interferenzringsystems standen mir drei verschiedene Paare von Quarzplatten zur Verfügung; für die Anfertigung der zu den endgültigen Messungen verwandten Spektrogramme gebrauchte ich ausschließlich ein Paar planparaller Zeiss-Quarzplatten, welche bei einem Durchmesser von 22 mm eine Dicke von 5 mm besitzen.

Als Metallbelag auf den Interferometerplatten diente chemisch niedergeschlagenes Silber. Ich habe meine bisherigen Messungen nur bis λ 3450 Å.-E. nach unten ausgedehnt, da bis hierhin der Reflexionskoeffizient meiner Versilberung groß genug war, um mit dem Kohle-Eisen-Pfundbogen und der Cadmiumvakuumbogenlampe als Lichtquellen noch Interferenzen von passender Schärfe liefern. In einer Abänderung des von Pfund[6] angegebenen Verfahrens habe ich gemeinsam mit A. Zwetsch eine Vorschrift gewonnen, welche es ermöglicht,

1) P. Eversheim, Zeitschr. f. wiss. Photogr. (5) 5. S. 152 bis 180. 1907.
2) Derselbe, Ann. d. Phys 30. S. 815—839. 1909.
3) Derselbe, Ann. d. Phys. 36. S. 1071 – 1076.
4) Derselbe, Ann. d. Phys. 45. S. 454—456. 1914.
5) K. W. Meissner, Ann. d. Phys. 51. S. 95—116. 1916.
6) A. H. Pfund, Astroph. Journ. 28. S. 197—211. 1908.

Glas- oder Quarzplatten mit einer festhaftenden, äußerst gleichmäßigen Silberschicht zu überziehen, die auch bei großer Durchlässigkeit vorzüglich reflektiert. Die mit Hilfe dieser Methode hergestellten Spiegel sind den auf dem Wege der Zerstäubung erzeugten mindestens gleichwertig; ich habe daher von der Verwendung kathodischer Versilberungen in diesem Wellenbereich abgesehen. Eine ausführliche Beschreibung des Verfahrens ist von Zwetsch[1]) veröffentlicht worden. Für die Herstellung der Interferenzspektrogramme versilberte ich die Interferometerplatten so stark, daß von einem Glühfaden, der durch das zusammengesetzte, unter geringer Neigung gegen die zum Auge gelangenden Lichtstrahlen gehaltene Interferometer betrachtet wurde, nach erfolgten Polieren mit Pariserrot etwa 20—25 reflektierte Bilder sichtbar waren.

Da die photographische Aufnahme der zum Teil recht schwachen Eisenlinien mit dem Interferenzapparat in der 2. Ordnung des Gitters sowie auch der Neonlinien in der Gegend λ 7500 Å.-E. in 1. Ordnung selbst bei Verwendung einer so intensiven Lichtquelle wie die benutzte Type von Neonlampe, über die im nächsten Abschnitt Näheres gesagt werden soll, Expositionszeiten bis zu $2^1/_2$ Stunden erforderte, da ferner bei der eingeschlagenen Methode jede Aufnahme des Spektrums der zu untersuchenden Lichtquelle durch zwei Aufnahmen der roten Cadmiumlinie — eine vorher, die andere nachher — zu ergänzen ist, so muß jede Temperaturänderung am Etalon offenbar vermieden werden. Dies wurde erreicht, indem ich das Interferometer mit einem mehrfachen Schutzgehäuse aus Pappe und Metall umgab. Die am Etalon herrschende Temperatur läßt sich mittels eines $^1/_{10}{}^0$-Thermometers, dessen Quecksilberkugel sich unmittelbar neben dem Distanzring des Interferometers befindet, fortgesetzt kontrollieren. Der an und für sich geringfügigen, unvermeidlichen Steigerung der Temperatur des Arbeitsraumes infolge des Betriebes der Lichtquellen wird in unmittelbarer Umgebung des Interferenzapparates durch die Verwendung des Schutzgehäuses so wirksam vorgebeugt, daß während einer Stunde die Etalontemperatur nur um $^1/_{10}{}^0$ C zunimmt, was ohne Einfluß auf die Dicke der Invar- oder Quarzringe bleibt.

1) A. Zwetsch, Zeitschr. f. Physik 19. S. 398. 1923.

3. Die Lichtquellen.

Die als Vergleichslinie dienende primäre Wellenlängennormale Cd, λ 6438 Å.-E. lieferte die bereits genannte Quarz-Cadmiumvakuumbogenlampe. Sie wurde mit 220 Volt und 3,5—4 Amp. Gleichstrom betrieben. Die so erzeugten Cd-Linien sind hinreichend scharf.

Als Lichtquelle für das Neonspektrum diente mir bei meinen Messungen nicht das übliche, mit hochgespanntem Wechselstrom von relativ geringer Intensität gespeiste Geisslerrohr mit Kapillare, wie es von Priest[1]), Meissner[2]), Burns, Meggers und Merril[3]) benutzt wurde, sondern eine neue Type von Neonlampe, die mit Gleichstrom betrieben wird und wegen ihrer außerordentlichen Helligkeit, ihrer unbedingten Zuverlässigkeit im Betrieb, der Reinheit des von ihr emittierten Spektrums sowie der Schärfe und der Homogenität seiner Linien für interferenzspektroskopische Zwecke, speziell als Bezugsnormalenlichtquelle bei exakten Wellenlängenbestimmungen in gewissen Spektralbezirken, ganz vorzüglich geeignet ist.[4])

Bei einer Potentialdifferenz von 110 Volt zwischen den Elektroden verträgt die Lampe eine Gleichstrombelastung von einigen Ampere. Um ihre Lebensdauer möglichst zu verlängern, empfiehlt es sich allerdings, die Stromstärke nicht höher als 1,5 Amp. zu wählen; bei Dauerbetrieb soll sie 1 Amp. nicht überschreiten. Die Zündung wird durch einen Hochspannungsstoß bewirkt, den man über die 110 Volt Gleichstromspannung superponiert. Die Lampe bewährt sich ausgezeichnet. Ich brenne sie jetzt bereits mehrere hundert Stunden, ohne daß eine nennenswerte Einbuße an Intensität festzustellen ist. Für die Herstellung der Neonaufnahmen

1) Irwin G. Priest, Bull. Bur. Stand. 8. S. 539—544. 1912.

2) K. W. Meissner, Ann. d. Physik 51. S. 95—116. 1916.

3) K Burns, W. F. Meggers u. P. W. Merril, Bull. Bur. Stand. 51. S. 765—775. 1918.

4) Diese Lampe wird von der Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung in Berlin zu medizinischen Zwecken hergestellt. Die Direktion dieser Gesellschaft stellte mir in liebenswürdiger Weise mehrere verschiedene Formen dieser Lampe für meine Messungen zur Verfügung. Auch an dieser Stelle sei Herrn Dr. F. Skaupy, für das bereitwillige Eingehen auf meine Wünsche bezüglich meinen speziellen Zwecken angepaßter Abänderungen in der Form der Lampe, herzlichst gedankt.

werden die Blende Bl_1 und die Linse L_2 (vgl. Fig. 1) aus der Versuchsanordnung entfernt und die Neonlampe in ähnlicher Weise wie der Eisenbogen montiert.

Für die Gewinnung der Eisenaufnahmen ist im Einklang mit den Festsetzungen der letzten Kongresse zu Brüssel und Rom ausschließlich der Pfund-Eisenbogen benutzt worden. In welcher Weise dafür gesorgt ist, daß nur die zentrale Horizontalzone von $^1/_4$ mm-Breite dieses bei 12 mm Bogenlänge und 5 Amp. brennenden Eisenbogens als Lichtquelle wirksam ist, wurde schon in (2.) bei der Beschreibung der Apparatur dargelegt.

Als untere, mit dem positiven Pol der Batterie verbundene Elektrode benutzte ich einen Rundeisenstab von 12—13 mm Durchmesser, als oberen negativen Pol einen solchen von 6—7 mm Durchmesser (in Übereinstimmung mit den Festsetzungen des Committee on Standards of Wave-Lengths auf der letzten Tagung der Astromical Union zu Rom im Mai 1922).

Schon Pfund[1]) bemerkt, daß bei Verwendung von Kohle statt Eisen als negative Elektrode die nach ihm benannte Bogenlampentype Eisenlinien von großer Homogenität und Schärfe liefert, speziell im Ultraviolett. Sie stehen allerdings, besonders im sichtbaren Spektralgebiet, an Intensität den unter sonst gleichen Bedingungen mit negativem Eisenpol erzeugten nach. Bei Benutzung der Zentralzone des Bogens treten die Cyanbanden so schwach auf, daß sie bei eingeschaltetem Interferenzapparat photographisch nicht zur Wirkung kommen und daher keinerlei Komplikationen verursachen. Indem ich von den Resultaten der Untersuchungen von St. John und Babcock[2]) über die Elimination des Poleffektes im Eisenbogen Gebrauch machte, konnte ich mit dem beschriebenen Bogen und bei einer Stromstärke von 3,5 Amp. bei einer Bogenlänge von 20—25 mm mit chemisch versilberten Interferometerplatten noch scharf ausgebildete Interferenzmaxima in den Linien bis zu λ 3450 Å.-E. erhalten, obwohl das Reflexionsvermögen chemisch niedergeschlagenen Silbers in dieser Gegend merklich abnimmt, während mit Eisen als negativem Pol unter

1) A. H. Pfund, Astroph. Journ. 27. S. 296—298. 1908.

2) Ch. E. St. John u. H. D. Babcock, Astroph. Journ. 46. S. 138—166. 1917.

den verschiedensten Aufnahmebedingungen keine für Meßzwecke brauchbare Aufnahme von dieser Spektralregion zu erzielen ist.

4. Photographisches.

Da die photographische Technik für die Gewinnung brauchbarer Resultate wesentlich ist, seien auch darüber Angaben gemacht. Im Bereich kürzerer Wellen (λ 3450—λ 4500 Å.-E.) bewährten sich neben gewöhnlichen Emulsionsplatten von Schleussner die photomechanischen Platten der Unger & Hoffmann A.-G., Dresden A. Die letzteren lieferten trotz ihrer relativ geringen Empfindlichkeit in Expositionszeiten von 2—10 Minuten in erster Ordnung, 10 Minuten bis $1^3/_4$ Stunde in der zweiten, von starken sowohl als auch von schwächeren Linien sehr kontrastreiche, glasklare Aufnahmen. Bei Verwendung der Bromsilber-Gelatineplatten von Schleussner genügte für Aufnahmen mit dem Eisen-Eisen-Pfundbogen in erster Ordnung eine Expositionszeit von 3 Sekunden bis 10 Minuten, in zweiter Ordnung von 1 Minute bis 1 Stunde. Aufnahmen mit dem Kohle-Eisen-Pfundbogen erforderten etwas längere Belichtungszeiten. Für Expositionen dieser Art habe ich auch mit Erfolg die Ultrarapidplatten von Hauff in Feuerbach (Württemberg) benutzt.

Zu Aufnahmen in der Spektralregion λ 4500—λ 5700 Å.-E. verwandte ich die orthochromatische Flavinplatte von Hauff, welche im grünen und gelben Teil des Spektrums eine hohe Empfindlichkeit bei geringer Korngröße besitzt und sehr kontrastreich arbeitet. Für die Herstellung der Spektrogramme in diesem Bezirk sah ich von der Benutzung eines Kohlepols im Pfundbogen ab, da dieser hier die Intensität allzusehr vermindert. In der ersten Ordnung schwankte die Belichtungszeit je nach der Helligkeit der zu photographierenden Linien zwischen 5 und 45 Minuten; in der zweiten bedurfte es zum Teil Expositionszeiten von 2—$2^1/_4$ Stunden, um einzelne der gewünschten Linien hinreichend kräftig zu erhalten. Diese verhältnismäßig langen Expositionszeiten haben in nicht geringem Maße ihren Grund darin, daß die neuerdings festgelegten Betriebsbedingungen für den Eisenbogen die Intensität dieser Lichtquelle nicht erst von λ 5650 Å.-E. an aufwärts,

wie St. John und Babcock[1]) bemerken, sondern bereits im grünen Bezirk gegenüber dem früheren internationalen 6 mm-6 Amp.-Bogen merklich schwächen.

Für die Herstellung der Cadmiumaufnahmen im Bereich λ 3466—λ 5086 Å.-E. bedurfte es in Anbetracht der enormen Helligkeit der benutzten Cadmiumvakuumbogenlampe wesentlich kürzerer Expositionszeiten. Die Linien λ 4662—λ 5086 Å.-E. wurden in erster Ordnung mit Flavinplatten in 1—2 Minuten erhalten, die Gegend λ 3466—λ 3612 Å.-E. in der zweiten Ordnung mit photomechanischen Platten in 2 Minuten.

Für die Aufnahmen der roten Cadmiumlinie und des Neonspektrums von λ 5800 Å.-E. an aufwärts sensibilisierte ich Ultrarapidplatten von Schleussner und ebensolche von Hauff teils mit Pinacyanolblau, teils mit Dicyanin nach den Vorschriften, welche Walters jr. und Davis angeben.[2]) Die Aufnahmen der primären Normale Cd., λ 6438 Å.-E., erforderten nur 4—5 Minuten Expositionszeit.

Da diejenigen Linien im gelben und roten Teil des Neonspektrums, deren Intensität ihre interferenzspektroskopische Messung gestattet, in hinreichend großen Abständen voneinander liegen, konnte ich mich hier auf die Verwendung der ersten Ordnung des Gitters beschränken. Bei der Helligkeit des von der Neongleichstromlampe emittierten Spektrums genügten für dessen photographische Aufnahme in der Gegend λ 5800 bis λ 6800 Å.-E. Belichtungszeiten von 20—50 Minuten, im Bereich λ 6800—λ 7600 Å.-E. solche von 50—150 Minuten. Weiter in den Bezirk längerer Wellen hinein bin ich bei diesen ersten Bestimmungen nicht vorgedrungen. Es ist beabsichtigt, die Messungen auch ins Infrarot hinein fortzusetzen, wo die beträchtliche Intensität der zur Verfügung stehenden Neonlichtquelle erst recht zur Geltung kommen wird, wenn an Stelle des Gitters dann ein lichtstarker Prismenspektrograph als Dispersionsapparat benutzt wird; denn das Beugungsspektrum oberhalb λ 7600 Å.-E. erfordert mit eingeschaltetem Interferenzapparat selbst bei Verwendung dieser Gleichstrom-

1) Ch. E. St. John und H. D. Babcock, Astroph. Journ. 46. S. 157. 1917.

2) Francis M. Walters jr. und R. Davis, Bull. Bur. Stand. 15. S. 353—375. 1921.

lampe doch schon Expositionszeiten von einigen Stunden für die photographische Aufnahme. — Konzentrierter Hydrochinonentwickler bewährte sich am besten.

5. Das Berechnungsverfahren.

Zur Ermittlung der Wellenlängenwerte benutzte ich die Relation:

$$(1) \qquad \lambda_x = \frac{P_n \cdot \lambda_n}{P} \cdot \sqrt{\frac{4F^2 + d_n^2}{4F^2 + d_x^2}}.$$

In dieser beziehen sich die mit dem Index n versehenen Größen auf die den Messungen zugrunde gelegte Vergleichslinie, die den Zeiger x aufweisenden auf die zu bestimmende Spektrallinie. λ_n und λ_x bezeichnen die Wellenlängen in internationalen Angström-Einheiten, d_n und d_x sind die in der Brennebene des Achromaten A, d. h. auf dem Spektrographenspalt δp (vgl. Fig. 1) gemessenen Durchmesser irgendeines Interferenzringes der Bezugsnormale und der zu bestimmenden Linie, P_n und P_x die zugehörigen Ordnungszahlen, F bedeutet die Brennweite des Achromaten A. Abgesehen von einer unwesentlichen formalen Umgestaltung des Radikanden ist die Berechnungsformel (1) die zuerst von Meissner[1]) benutzte. Lord Rayleigh[2]), Fabry und Buisson[3]), Eversheim[4]) [5]), Pfund[6]), sowie auch Burns, Meggers und Merril[7]) [8]) ersetzen bei ihren Berechnungen die Quadratwurzel in Gl. (1) durch einen Näherungswert, indem sie die in die Rechnung eingehenden Kosinus der Inzidenzwinkel der die Ringe von den Durchmessern d_n und d_x erzeugenden Strahlen in einer Reihe entwickeln und unter der Voraussetzung, daß nur sehr kleine Winkel, d. h. die innersten Ringe des Interferenzkurven-

1) K. W. Meissner, Ann. der Physik 51. S. 95—116. 1916.

2) Lord Rayleigh, Phil. Mag. (6) 11. S. 685—703. 1906.

3) Ch. Fabry und H. Buisson, Astroph. Journ. 28. S. 169 bis 196. 1908.

4) P. Eversheim, Zeitschr. f. wiss. Photogr. (5) 5. S. 152 bis 180. 1907.

5) P. Eversheim, Ann. d. Physik 30. S. 815—839. 1909.

6) A. H. Pfund, Apostroph. Journ. 28. S. 197—211. 1908.

7) K. Burns und W. F. Meggers, Bull. Bur. Stand. 12. S. 179 bis 197. 1915.

8) K. Burns, W. F. Meggers und P. W. Merril, Bull. Bur. Stand. 13. Nr. 2. 1916.

systems, berücksichtigt werden sollen, die höheren Potenzen vernachlässigen. Auch die vereinfachte Methode der Auswertung des Negativmaterials, die auf dem Mount Wilson[1]) benutzt wird und die wohl weniger der Messung sekundärer als der interferometrischen Bestimmung tertiärer Normalen angepaßt ist, ist mit dieser Einschränkung behaftet. Die von mir benutzte Meissnersche Berechnungsformel ist davon gänzlich frei; sie erlaubt, auch die äußeren Ringe — soweit sie optisch fehlerfrei abgebildet sind — für die Messung heranzuziehen; sie erfordert nicht mehr Rechenarbeit als die an Stelle der Wurzel in Gl. (1) den Näherungsausdruck

$$\left[1+\frac{d_n^2}{8F^2}-\frac{d_n^4}{8F^3}\right]$$

enthaltende, bei früheren Messungen benutzte Formel, und gestattet am ehesten, den an Messungen sekundärer Normalen gestellten Genauigkeitsforderungen so vollkommen wie möglich gerecht zu werden.

Bei der Berechnung der Wellenlängen nach Gl. (1) ist lediglich der Wurzelausdruck aus Messungsergebnissen direkt ermittelbar. Die Bestimmung von F für die benutzte Öffnung des Achromaten habe ich photographisch für verschiedene Wellenlängen nach dem Hartmannschen[2]) Verfahren der extrafokalen Messungen durchgeführt. Sie ergab den Mittelwert $F = 250{,}42$ mm (18°). Da die Entfernung Achromat A—Spalt Sp (vgl. Fig. 1) nur bis auf eine Unsicherheit von $\pm 0{,}1$ mm in der Versuchsanordnung reguliert werden konnte, wurde die Einstellung der Spaltebene in die berechnete Brennweite so exakt wie möglich vorgenommen, und nachdem unter Zugrundelegung des für F berechneten Wertes für einige sehr scharfe und vorzüglich meßbare Neon- und Cadmiumlinien von hinreichend bekannter Wellenlänge die Ordnungszahlen bestimmt worden sind, der wirkliche Abstand der Spaltebene vom Achromaten auf Grund von Gl. (1) rechnerisch ermittelt, da es auf diesen gerade für die Berechnungen ankommt. Eine Unsicher-

1) Ch. E. St. John und H. D. Babcock, Astroph. Journ. 53. S. 260–299. 1921.

2) J. Hartmann, Zeitschr. f. Instrumentenk. 24. S. 33–47 und 97–117. 1904. Hierzu die bereits erwähnte, noch nicht publizierte Arbeit von Lauscher.

heit von einigen Tausendsteln der Ångström-Einheit in den Wellenlängenwerten fällt dabei nicht ins Gewicht, weil diese Zahlen nicht in die Rechnung eingehen. Aus den ausgezeichnet übereinstimmenden Werten von F, die sich nach der Formel:

$$F = \left[\frac{1}{2} \cdot \sqrt{\frac{P^2 \cdot d^2 - \bar{P}^2 \cdot \bar{d}^2}{P^2 - \bar{P}^2}}\right]_{\lambda_x} \tag{2}$$

[in dieser aus Gl. (1) durch einfache Umformungen erhaltenen Relation bedeuten d und $\bar{d}$ die Durchmesser auf dem Spalt Sp, P und $\bar{P}$ die Ordnungszahlen zweier Interferenzringe derselben Wellenlänge λ_x. Es ist $\bar{P} = P - n$, wo $n = 1, 2, 3 \ldots$ ist] für 4—5 Ringe einer Anzahl geeigneter Neon- und Cadmiumlinien ergaben, wurde das Mittel genommen und dessen Betrag $F = 250{,}478$ mm sämtlichen Anwendungen der Gl. (1) zugrundegelegt. Von Zeit zu Zeit wurde durch Wiederholung des Verfahrens bei verschiedenen Justierungen des Interferometers und verschiedenen Plattendistanzen der Brennweitenwert F kontrolliert. Es ergaben sich dabei nur Abweichungen von $\pm 0{,}005$ mm im Maximum für den Mittelwert, welche innerhalb der Meßgenauigkeitsgrenzen lagen und daher unberücksichtigt geblieben sind.

Bei der benutzten Methode von Fabry und Buisson[1]) werden die Durchmesser des zu einer bestimmten Wellenlänge gehörigen Interferenzringsystems nicht unmittelbar in der Spaltebene gemessen, sondern auf den Negativen, welche die Spektrographenkamera K_1 und die Hilfskamera K_2 liefern. Da der in der Versuchsanordnung benutzte Hohlspiegel H und das Konkavgitter G nicht dieselbe Brennweite haben, da ferner das Tessarobjektiv T den Spalt Sp nicht in seiner wahren Größe in K_2 abbildet, so ist der Durchmesser, den die Messung für einen speziellen, ins Auge gefaßten Ring von der vorerst noch unbekannten Ordnungszahl P in der Spektrallinie λ ergibt, nicht mit dem d der Gl. (1) identisch, sondern für die bei meiner Aufstellung gegebenen Verhältnisse etwa auf das Doppelte vergrößert. Diese Verzeichnung ist durch das ganze Spektrum hindurch nicht völlig konstant, sondern variiert, wenn auch nur um sehr kleine Beträge, mit der Wellenlänge.

1) H. Buisson und Ch. Fabry, Journ. de Physique, März 1908.

Der gemessene Durchmesser D ist daher auf seinen in die Gl. (1) eingehenden Wert d auf dem Spalt Sp zu reduzieren, und diese Reduktion erfordert die Bestimmung des Vergrößerungsfaktors $1:f$ des Spektralapparates für die betreffende Wellenlänge. Mit dem Reduktionsfaktor f ist dann das gemessene D zu multiplizieren, um die wahre Größe d des Ringdurchmessers, welche den Berechnungen zugrunde gelegt wird, zu erhalten. Die Ermittlung der Vergrößerungsfaktoren $1:f$ für die einzelnen Wellenlängen des in der Kamera K_1 photographierten Spektrums, sowie für die durch das Tessarobjektiv T in der Hilfskamera K_2 abgebildete rote Cadmiumlinie erfolgte durch den üblichen, von Fabry und Buisson stammenden Kunstgriff, über dessen praktische Anwendung in Kürze nur folgendes bemerkt sei.

In die eine Kante des Spektrographenspaltes Sp sind feine Marken eingekerbt, die mit den Ringsegmenten zugleich in jeder Spektrallinie abgebildet werden. Hat die Messung der wahren gegenseitigen Entfernung der Marken auf dem Spalt die Länge l_0 ergeben und ermittelt man in jeder Linie den Abstand l_λ der Spaltmarkenbilder voneinander, so hat man in dem Quotienten $1:f_\lambda = l_\lambda : l_0$ den Vergrößerungsfaktor für die zu der betreffenden Wellenlänge gehörigen Ringdurchmesser und in dem Verhältnis $f_\lambda = l_0 : l_\lambda$, sowie $f_{\lambda_0} = l_0 : l_{\lambda_0}$ die Reduktionsfaktoren, mit denen die auf den Negativen gemessenen Durchmesser D_{λ_0} und D_λ zu multiplizieren sind, um die in die Berechnungsformel (1) eingehenden Werte d_{λ_0} und d_λ zu erhalten.

Um mittels der Gl. (1) auf Grund des zu einer Aufnahmeserie gehörigen Zahlenmaterials die Wellenlängen der photographierten Linien bestimmen zu können, ist außer dem bekannten Radikanden noch die Kenntnis der Ordnungszahlen P_{λ_0} und P_λ der in die Wurzel eingehenden Ringe von Standard- und zu ermittelnder Linie erforderlich. Der exakte Wert von P_{λ_0} läßt sich nach Lord Rayleigh[1]) finden, wenn man eine Anzahl Wellenlängen zur Verfügung hat, welche bereits genau, nach Möglichkeit bis auf wenige Tausendstel einer Ångström-Einheit, bekannt sind. Das Verfahren basiert auf der Tat-

1) Lord Rayleigh, Phil. Mag. (6) 11. S. 685—703. 1906.

sache, daß P_n und P_z in Gl. (1) ganze Zahlen sein müssen. Durch Zuhilfenahme einiger Linien von bekannter Wellenlänge aus den Spektren des Neons, des Cadmiums und des Quecksilbers (die Cadmiumlampe enthält Spuren von Quecksilber) konnte ich wegen der Genauigkeit, mit welcher die äußerst scharfen Linien des Vakuumbogens und des Edelgasspektrums die Quadratwurzel zu berechnen gestatten, für jeden Distanzring zwischen den Interferometerplatten und für jede Umjustierung des Interferometers die gesuchte Ordnungszahl P_n der Ringe der Standardlinie Cd, λ 6438 Å.-E. nach dem Rayleighschen Verfahren bestimmen. Bei bekanntem P_n gestattet dann Gl. (1), daß ganzzahlige P_z eines Ringes einer nur roh, d. i. aus Gittermessungen bis auf eine Unsicherheit von mehreren Hundertsteln der Ångström-Einheit, bekannten Wellenlänge zu berechnen und mit dessen Hilfe die Wellenlänge bis auf wenige Tausendstel der Ångström-Einheit zu korrigieren.

6. Korrektionen.

Die Wellenlängenwerte, welche man nach Gl. (1) durch direkten Vergleich der zu messenden Linien mit der roten Cadmiumlinie Cd, λ 6438, 4696 Å.-E. (bei 760 mm Druck, 15° C. und trockener Luft) erhält, sind noch in zweifacher Hinsicht korrekturbedürftig. Sie erfordern eine Berichtigung:

1. wegen des sogenannten Phasensprunges,
2. wegen der Dispersion der Luft.

1. Der Phasensprung, d. i. die Verschiebung in der Phase, die ein Lichtwellenzug erleidet, wenn er an Metalloberflächen reflektiert wird, äußert sich praktisch darin, daß die nach Gl. (1) für sehr scharfe Linien von genau bekannter Wellenlänge unter Zugrundelegung einer ganzen Zahl für P_n sich berechnenden P_z keineswegs auch ganzzahlig werden, sondern um kleine Beträge nach oben oder unten von einer ganzen Zahl abweichen, und zwar für Linien verschiedener Spektralgegenden um verschieden große Werte. Je nach der Art der Erzeugung und der Dicke der Metallschicht auf den benutzten Interferometerplatten kann der Phasensprung unter Umständen, vor allem in Spektralgebieten, welche nicht in der Nähe der Standardlinie liegen, die berechneten Wellenlängen um mehrere Tausendstel der Ångström-Einheit ändern. Bei der Bestim-

mung sekundärer Wellenlängennormalen tritt daher zu der eigentlichen interferometrischen Messung der Wellenlänge noch die nicht minder wichtige Aufgabe hinzu, den optischen Dickenunterschied der reflektierenden Interferometerplattenbeläge für die Standardlinie und irgendeine andere Wellenlänge zu messen und die Abhängigkeit desselben von der Wellenlänge für das ganze Spektrum tabellarisch oder graphisch festzulegen, so daß es an Hand dieses funktionalen Zusammenhanges möglich wird, den durch den Phasensprung bedingten Fehler zu korrigieren.

Bei der Ermittelung einer Phasensprungkorrektionskurve für die zu meinen Wellenlängenmessungen benutzte Versilberung der Interferometerplatten entschied ich mich für das von Meggers[1]) beschriebene und an Hand einiger Wellenlängenbestimmungen im Neonspektrum illustrierte Verfahren von Burns[2]), welches Etalons verschiedener Dicke benutzt und deshalb besonders beachtenswert ist, weil es im Gegensatz zu allen übrigen Methoden zur Phasensprungelimination den Vorteil gewährt, nicht wie diese die Korrektion für die Ordnungszahlen der verschiedenen Spektrallinien oder die Änderung der optischen Dicke der versilberten Luftschicht als Funktion der Wellenlänge zu ermitteln, sondern direkt den Betrag zu liefern, um welchen die ohne Berücksichtigung der Phasenverschiebung bei Benutzung eines bestimmten Interferometerplattenabstandes berechneten Wellenlängenwerte von Punkt zu Punkt im Spektrum berichtigt werden müssen. Das Verfahren beruht auf folgendem.

Vergleicht man auf interferometrischem Wege eine gewisse Wellenlänge λ_x ungeachtet der Phasenverschiebung, also beispielsweise nach Gl. (1) in Abschnitt 5., mit einer genau bekannten Bezugsnormale λ_n, etwa mit Cd, λ 6438 Å.-E., wie es bei meinen Messungen ausnahmslos geschehen ist, so bewirkt der Phasensprung, daß der rohe Wert λ_{e_1}, der sich für einen möglichst kleinen Abstand e, der Interferometerplatten ergibt, von dem ebenfalls unkorrigierten λ_{e_2}, den man auf dieselbe Weise unter Benutzung einer relativ großen Plattendistanz e_2 erhält, im allgemeinen verschieden ist. Die Differenz $\lambda_{e_2} - \lambda_{e_1} = c$ hängt sowohl von der spezifischen Natur der

1) W. F. Meggers, Bull. Bur. Stand. 12. S. 198—205. 1915.
2) K. Burns, Journ. de Phys. (5) 3. S. 457. 1913.

reflektierenden Metallschicht im Interferometer, als auch von der Lage der ins Auge gefaßten Linie im Spektrum ab. Ihr absoluter Betrag ist desto größer, je größer e_2 und je kleiner e_1 ist. Setzt man für die Vergleichsnormale λ_n den Einfluß der Phasenänderung gleich Null, und bedeuten die exakten Werte e_1 und e_2 die jeweiligen optischen Dicken der versilberten Luftschicht lediglich für Licht von der Wellenlänge λ_n, so zeigt Meggers a. a. O., daß der wahre, vom Phasensprung unabhängige Wellenlängenwert λ sich von dem rohen, mittels der Plattendistanz e_2 bestimmten λ_{e_2} um einen Betrag $\delta\lambda_{e_2}$ unterscheidet, welcher der Differenz $c = \lambda_{e_2} - \lambda_{e_1}$ direkt proportional ist und sich berechnet zu

$$\delta\lambda_{e_2} = \frac{e_1}{e_2 - e_1} \cdot c. \tag{3}$$

Ergibt die Bestimmung von λ mittels irgendeines anderen Interferometerplattenabstandes $\bar{e}$ den rohen Wert $\lambda_{\bar{e}}$, so erhält man die an diesem anzubringende Phasensprungkorrektion $\delta\lambda_{\bar{e}}$ bei bereits bekanntem $\delta\lambda_{e_2}$ aus der Proportion:

$$\delta\lambda_{\bar{e}} : \delta\lambda_{e_2} = e_2 : \bar{e},$$

aus welcher in Verbindung mit Gl. (3) folgt:

$$\delta\lambda_{\bar{e}} = \frac{e_2}{\bar{e}} \cdot \frac{e_1}{e_2 - e_1} \cdot c. \tag{4}$$

Die Gl. (3) und (4) zeichnen einerseits den Weg vor, den man bei der praktischen Anwendung dieses Verfahrens einzuschlagen hat, andererseits ersieht man aus Gl. (3) auch ohne weiteres, welche Vorsichtsmaßregeln zu beachten sind, wenn man brauchbare Resultate erzielen will.

Von entscheidender Bedeutung für die Brauchbarkeit der Methode ist die Genauigkeit, mit welcher die Differenz

$$c = \lambda_{e_2} - \lambda_{e_1}$$

bestimmt werden kann. Ohne Berücksichtigung der Phasenverschiebung ist eine größere Meßgenauigkeit als $\pm 0{,}001$ Å.-E. im Durchschnitt bei der Ermittlung von λ_{e_2} bzw. λ_{e_1} wohl kaum zu erwarten, so daß der maximale Fehler von c $\pm$ 0,002 Å.-E. beträgt. Ein solcher Fehler fälscht das Resultat um so weniger, je größer $|c|$ ist. Wie bereits gesagt ist, fällt $|c|$ desto größer aus, je kleiner e_1 und je größer e_2 ist. Da man jedoch aus praktischen Gründen mit e_1 oberhalb einer gewissen

unteren Grenze bleiben muß, wird $|c|$ und damit die bei der Bestimmung dieser Differenz erzielte Genauigkeit desto größer, je größer der Plattenabstand e_2 gewählt werden kann. In praxi empfiehlt sich daher für die Bestimmung der Phasenkorrektion nach diesem Verfahren die Verwendung einer Lichtquelle, welche möglichst homogene und dabei doch intensive Linien emittiert, so daß noch bei sehr hohen Gangunterschieden scharfe Interferenzen erhalten werden — wie dies z. B. von den Wellenlängen des Neons und des Cadmiumvakuumbogens gesagt werden kann —, sowie die Kombination eines kleinen Plattenabstandes e_1 mit einem möglichst großen e_2. Aus Gl. (3) ersieht man ohne weiteres, daß für eine vorgegebene Kombination (e_1, e_2) der maximale Fehler in der Bestimmung der Korrektion $\delta\lambda_{\lambda_2}$ das $\frac{e_1}{e_2 - e_1}$-fache des größten Fehlers beträgt, der c anhaftet, und daß man es daher in der Hand hat, den ersteren praktisch dadurch unschädlich zu machen, daß man den Quotienten $\frac{e_1}{e_2 - e_1}$ genügend klein werden läßt, was durch eine geeignete Kombination (e_1, e_2) leicht bewerkstelligt werden kann.

Wie schon bemerkt, weisen die Gl. (3) und (4) den Weg für die praktische Durchführung dieser Methode. Auch die numerische Berechnung gestaltet sich außerordentlich einfach und bequem. Hat man die rohen Wellenlängen λ_{λ_1} und λ_{λ_2} einer Anzahl geeigneter, hinreichend nahe beieinander gelegener Spektrallinien mittels einer relativ dünnen versilberten Luftschicht e_1 und eines möglichst großen Plattenabstandes e_2 nach Gl. (3) ermittelt, so daß also die Größe $c = \lambda_{\lambda_2} - \lambda_{\lambda_1}$ für die ihnen entsprechenden Punkte des Spektrums bekannt ist, so hat man diese nur mit dem konstanten Quotienten $\frac{e_1}{e_2 - e_1}$, in dessen Zähler und Nenner die Abrundung auf Zehntel des mm mit Rücksicht auf die Größenordnungen von c, $\frac{e_1}{e_2 - e_1}$ und $\delta\lambda_{\lambda_2}$ ohne weiteres erlaubt ist, zu multiplizieren, um direkt die Phasensprungkorrektion $\delta\lambda_{\lambda_2}$ zu bekommen, welche den rohen Wellenlängen λ_{λ_2} additiv hinzuzufügen ist, um ihre exakten Werte zu erhalten. Zu dieser Rechnung reicht ein Rechenschieber vollständig aus; die Größenordnung ergibt eine

kurze Überschlagsrechnung, so daß man über diese nicht im Zweifel sein kann. Stellt man dann die Abhängigkeit

$$\delta\lambda_{e_2} = e_2(\lambda)$$

für diese ausgewählten Linien graphisch dar und legt durch die Ordinatenendpunkte einen Kurvenzug, lo liefert dieser eine zu der betreffenden Versilberung und zum Distanzring e_2 gehörige Phasensprungkorrektionskurve, aus welcher für jede Linie des untersuchten Spektralbereiches, deren rohe Wellenlänge λ_{e_2} mittels dieser Versilberung und der Plattendistanz e_2 gemessen worden ist, der Betrag $\delta\lambda_{e_2}$ entnommen werden kann, der zu λ_{e_2} zu addieren ist, um den Einfluß der Phasenverschiebung zu kompensieren. Die zu irgendeiner anderen Plattendistanz $\bar{e}$ gehörige, derselben Silberschicht entsprechende Korrektionskurve $\delta\lambda_{\bar{e}} = \bar{e}(\lambda)$ ergibt sich aus der graphischen Darstellung der bereits bekannten Abhängigkeit $\delta\lambda_{e_2} = e_2(\lambda)$ dann zufolge Gl. (4) einfach dadurch, das man die Ordinaten dieser Kurve im Verhältnis $\bar{e} : e_2$ verkleinert bzw. vergrößert.

Bei der Ermittlung der Korrektionskurve $\delta\lambda_{e_2} = e_2(\lambda)$ für meine Normalenmessungen entschied ich mich auf Grund eingehender Versuche und zahlreicher vergleichender Messungen zur Verwendung zweier Distanzringe von den Dicken

$$e_2 = 11 \text{ mm} \quad \text{und} \quad e_1 = 2 \text{ mm}.$$

Ich legte Wert darauf, die Korrektionen $\delta\lambda_{e_2}$ nicht nur für intensive Cadmium-, Quecksilber- und Neonlinien zu bestimmen, sondern auch für eine Anzahl stabiler, mit dem Pfundbogen scharfe Interferenzen liefernder Eisenlinien, um nicht bei der Konstruktion der Korrektionskurve Intervalle von 500 Å.-E. und mehr überbrücken zu müssen und damit deren Verlauf innerhalb einzelner Spektralbezirke fraglich zu gestalten. Für sämtliche zur Kurvenkonstruktion benutzten Wellenlängen übersteigt der wahrscheinliche Fehler des Mittelwertes aus den Einzelmessungen der rohen Werte λ_{e_1} und λ_{e_2} nicht $\pm 0{,}0004$ Å.-E.; sie können bis auf $\pm 0{,}001$ Å.-E. als sicher gelten.

Zur Ermittlung der λ_{e_1} und λ_{e_2} wurden eine Reihe von Spektrogrammen des Neons, des Cadmiums, des Quecksilbers und des Eisens in Verbindung mit den zugehörigen Aufnahmen der primären Wellenlängennormale bei den Distanzen

$$e_2 = 11 \text{ mm} \quad \text{und} \quad e_1 = 2 \text{ mm}$$

unter veränderten Bedingungen, speziell für verschiedene Justierungen des Interferometers, hergestellt. In Abständen von etwa 200 Å.-E. voneinander wurden im Spektralbezirk λ 8450 Å.-E. bis λ 7550 Å.-E. intensive, homogene Linien der genannten Elemente, welche bei den benutzten Plattendistanzen exakt meßbare Interferenzfransen liefern, ausgewählt, Ringdurchmesser der verschiedensten Größe mit solchen der roten Cadmiumlinie für dasselbe e zur Berechnung der Quadratwurzel in Gl. (1) (Abschnitt 5) kombiniert und aus dieser in Verbindung mit den zugehörigen Ordnungszahlen P_n und P_x $[\lambda_{e_1}]_x$ bzw. $[\lambda_{e_1}]_n$ nach Gl. (3) bestimmt. Die endgültig angenommenen Werte dieser unkorrigierten Wellenlängen λ_{e_1} und λ_{e_2} stellten für jede der Korrektionslinien λ_x das Mittel aus neun gut übereinstimmenden Einzelergebnissen dar, die sich auf drei unter variierten Versuchsbedingungen aufgenommene Negative verteilen. Wie bereits gesagt ist, beträgt die Meßgenauigkeit für sie durchweg $\pm$ 0,001 Å.-E. Die einander zugeordneten $[\lambda_{e_1}]_n$ und $[\lambda_{e_1}]_x$ wurden dann zur Differenz

$$c_x = [\lambda_{e_1}]_x - [\lambda_{e_1}]_x$$

vereinigt, und diese lieferte dann gemäß Gl. (3) durch Multiplikation mit $\frac{e_1}{e_2 - e_1} = 0{,}22$ die jeweilige Korrektion $[\delta\lambda_{e_1}]_x$ zufolge einer durchgeführten Fehlerabschätzung bis auf einen maximalen Fehler von weniger als $\pm$ 0,0005 Å.-E.

Sowohl die Werte für c_x, als auch diejenigen für $[\delta\lambda_{e_1}]_x$ wurden als Funktionen der Wellenlänge λ_x in ein Koordinatensystem eingetragen und aus ihnen eine c_x- bzw. $[\delta\lambda_{e_1}]_x$-Korrektionskurve konstruiert. Für die auf chemischem Wege hergestellte Silberschicht, die ich zur Herstellung sämtlicher Aufnahmen, auf Grund deren die in den Tabellen 1—3 des Abschnitts 7 angegebenen Wellenlängen bestimmt worden sind, benutzte, gibt Fig. 2 den Verlauf der zur Plattendistanz $e_2 = 11$ mm gehörigen Korrektionskurve in dem Spektralgebiet, über welches sich meine Messungen erstrecken, bezogen auf die primäre Vergleichsnormale Cd, λ 6438 Å.-E., für welche die Phasenverschiebung und damit auch die Größen

$$[c_x]_n = [\lambda_{e_1}]_n - [\lambda_{e_1}]_n,$$

sowie $[\delta\lambda_{e_1}]_n$ als Null angenommen sind.

Eine gemäß Gl. (4) durch Multiplikation der Ordinaten $\delta\lambda_{e_2}$ mit dem Faktor $\frac{e_3}{\bar{e}} = 2{,}02$ gewonnene Kurve lieferte noch die Phasensprungkorrektionen $\delta\lambda_{\bar{e}}$ für die rohen Wellenlängen $\lambda_{\bar{e}}$, die sich in entsprechender Weise wie die λ_{e_1} und λ_{e_2} durch Verwendung eines dritten Plattenabstandes $\bar{e} = 5{,}3$ mm ergaben, den ich ebenfalls zu meinen Messungen benutzt habe.

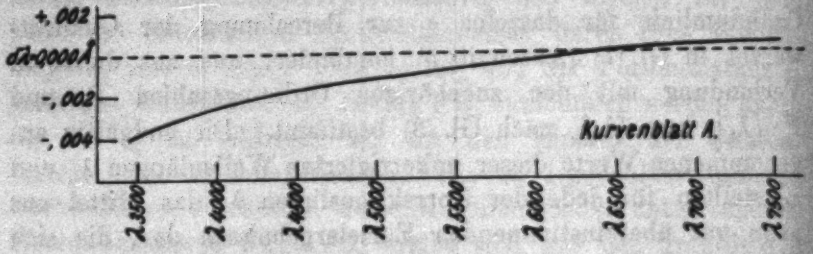


Fig. 2. Phasensprungkorrektion für das 11 mm-Etalon.

Auf Grund der aus den Gl. (3) und (4) leicht herzuleitenden Relation

$$\delta\lambda_{e_1} = c + \delta\lambda_{e_2} \tag{5}$$

erhielt ich durch Summation der Ordinaten von $[\delta\lambda_{e_2}]$ und $c(x)$ ohne weiteres auch die Phasensprungkorrektionskurve für den Plattenabstand e_1, so daß auch unberichtigte Wellenlängen $[\lambda_{e_1}]_m$, welche mittels des kleineren 2 mm-Etalons innerhalb des bearbeiteten Spektralgebietes gemessen worden sind, wenn es wünschenswert war, an Hand dieser Kurve hinsichtlich der Phasenverschiebung korrigiert und zur Bestimmung des wahren Wellenlängenwertes benutzt werden konnten.

Die Maßstäbe für die Ordinaten und die Abszissen sind in Fig. 2 gegenüber denjenigen auf den tatsächlich zur Ermittlung der Korrektionsgrößen $\delta\lambda$ benutzten Kurvenblättern auf den vierten Teil verkürzt. Aus den Originalzeichnungen können die Zehntausendstel der Ångström-Einheit für die $\delta\lambda$ genau abgelesen werden.

Die Polygonzüge, welche sich durch geradlinige Verbindung sämtlicher ermittelter $\delta\lambda_{e_2}$- bzw. c-Werte im $(\lambda, \delta\lambda_{e_2})$- bzw. (λ, c)-Koordinatensystem ergaben, stiegen — eine einzige kurze Strecke ausgenommen — insgesamt von längeren zu kürzeren Wellen hin an. Sie wurden unter Abrundung vereinzelter Ausnahmestellen durch Ausgleichkurven ersetzt, deren Ordinaten

an den Abrundungsstellen mit den wirklich ermittelten c- bzw. $\delta\lambda_{\epsilon_2}$-Werten nur Differenzen bildeten, deren Absolutbeträge noch innerhalb der Fehlergrenzen lagen, welche der Berechnung von c bzw. $\delta\lambda_{\epsilon_2}$ gezogen sind.

Wie man aus Fig. 2 ersieht, ist der Einfluß der Phasenverschiebung bei der von mir benutzten chemischen Versilberung durchaus nicht zu vernachlässigen. Im langwelligen Spektralbezirk ist er zwar für das 11 mm-Etalon gering, dagegen ruft die Phasenänderung selbst bei dieser vergleichsweise großen Plattendistanz im Bereich kürzerer Wellen noch eine scheinbare Vergrößerung der Wellenlänge um 0,004 Å.-E. hervor. Eine eingehende Untersuchung dieser Fehlerquelle nach einer brauchbaren Methode ist daher für die Erzielung einwandfreier Resultate bei dieser Art von Messungen unerläßlich und ihre Elimination auf Grund zuverlässigen Zahlenmaterials ebenso wichtig wie die Bestimmung der Wellenlängen selbst.

2. Außer der Reduktion aller Wellenlängen auf gleiche Phase bei der Reflexion an der Silberschicht erfordern die nach Gl. (1) des Abschnitts 5 bestimmten rohen Wellenlängenwerte noch eine Korrektion wegen der Dispersion der Luft. Zufolge den Beschlüssen der früheren Internationalen Union sollen als Wellenlängen gemessener Linien die Zahlenwerte für trockene Luft von 15° C bei dem Normaldruck von 760 mm Quecksilbersäule angegeben werden, da auch dem absoluten Wert $\lambda = 6438,4696$ Å.-E. für die exakte Wellenlänge der primären Bezugsnormale diese Bedingungen zugrunde gelegt sind, und Variationen im Zustand der Luft die den angeführten „Normalbedingungen" entsprechenden „absoluten" Wellenlängenwerte, wenn auch nur um geringe Beträge, abändern. Bei exakten Wellenlängenbestimmungen, besonders bei der Präzisionsmessung sekundärer Normalen, muß diesem auf die Dispersion der Luft zurückzuführenden Effekt Rechnung getragen werden.

Ist zur Zeit der Herstellung des photographischen Negativmaterials, auf welchem derartige Bestimmungen basieren, der Zustand der Atmosphäre durch eine andere Temperatur als 15° C und durch einen von 760 mm Hg-Säule verschiedenen Druck charakterisiert, so bewirkt die geänderte Dichte der Luft wegen der Dispersion der letzteren eine Änderung der absoluten, d. h. trockener Luft von 15° C und 760 mm Druck

entsprechenden Wellenlängenwerte. Infolgedessen bedürfen die unter anderen als Normalbedingungen erhaltenen Zahlen für die Wellenlängen einer — zwar durchweg geringen und unter Umständen ganz zu vernachlässigenden — Korrektion, um sie auf ihre absoluten Werte zu reduzieren. Die bereis von Fabry und Buisson[1]) entwickelte Korrektionsformel lautet:

$$(6) \qquad \Delta\lambda = \lambda_0 \left[n_{0\,760}^{15} - \bar{n}_{760}^{15} \right] \cdot \frac{M_p^t - M_{760}^{15}}{M_{760}^{15}} .$$

Hierin bedeuten:

$\Delta\lambda$ die Korrektion, welche einem durch den Druck p und die Temperatur t definierten Zustand der Atmosphäre entsprechenden Wellenlängenwert λ_p^t zugefügt werden muß, um diese ermittelte Größe auf den Absulutwert zu reduzieren, den dieselbe Wellenlänge unter Normalbedingungen haben würde;

λ_0 diesen absoluten, zu Normalbedingungen gehörigen Wert von λ_p^t;

$n_{0\,760}^{15}$ den zu Normalbedingungen gehörigen Brechungsindex der Luft für die Wellenlänge λ_0;

$\bar{n}_{760}^{15}$ den absoluten Brechungsexponenten der Luft für die primäre Wellenlängennormale Cd., λ 6438, 4696 Å.-E.;

M_p^t die Dichte der Luft unter den Aufnahmebedingungen von t^0 C und p mm Druck;

M_{760}^{15} die Dichte der Luft unter Normalbedingungen.

Diese Korrektionsformel berücksichtigt nicht einen etwaigen Einfluß des Feuchtigkeitsgehaltes der Luft auf den Brechungsexponenten. Messungen über die Dispersion des Wasserdampfes existieren bislang nicht[2]); es besteht jedoch kein Grund zu der Annahme, daß sie von anderer Art sei als die der Luft. Unter dieser berechtigten Voraussetzung kann aber bei der Korrektion von Wellenlängen wegen der Dispersion der Luft von einer Berücksichtigung des Feuchtigkeitsgehaltes derselben solange es sich um Relativmessungen handelt, zu denen ja

1) Ch. Fabry u. H. Buisson, Astroph. Journ. 28. S. 169 bis 196. 1908.

2) Eine Messung derselben ist im hiesigen Institut im Gange.

auch die Bestimmung sekundärer Normalen gehört, gänzlich abgesehen werden, da in die Korrektionsformel (6) lediglich die Differenz der Brechungsindizes $n_{0760}^{15} - \bar{n}_{760}^{15}$ eingeht, auf welche ein mehr oder weniger beträchtlicher Gehalt der Luft an Wasserdampf ohne Einfluß ist.

Der Dichtefaktor $\frac{M_p^t - M_{760}^{15}}{M_{760}^{15}}$ in Gl. (6) ist für sämtliche Linien eines Negativs konstant und läßt sich leicht als Funktion von Temperatur und Druck der Luft ermitteln; den Faktor $\lambda_0 [n_{0760}^{15} - \bar{n}_{760}^{15}]$ kann man als Funktion der Wellenlänge graphisch darstellen und an Hand dieser Korrektionskurve durch Multiplikation der entnommenen Ordinaten mit dem zugehörigen Dichtefaktor die irgendeiner Wellenlänge entsprechende Korrektion bestimmen.

Bei meinen Messungen wurde mir die Ermittlung dieses Korrektionsbetrages wesentlich erleichtert durch die ausführliche Tabelle von Meggers und Peters.[1]) Eine Hilfstabelle liefert den Dichtefaktor $\frac{M_p^t - M_{760}^{15}}{M_{760}^{15}}$ als Funktion der Temperatur und des Drucks für den Druckbereich von 600—780 mm Hg-Säule und das Temperaturintervall von 9—35° C. Die Haupttabelle gibt unmittelbar die Korrektion $\Delta\lambda$ der Gl. (6) für verschiedene Werte des Dichtefaktors und den Wellenlängenbereich λ 2000 bis λ 10000 Å.-E. Um hiermit die Größe $\Delta\lambda$ zu erhalten, welche wegen der Dispersion der Luft den Wellenlängen $[\lambda_p^t]_x$ eines beim Druck p und bei der Temperatur t hergestellten Negativs additiv hinzuzufügen war, bedurfte es zweimaliger Interpolation. Die erste, zwischen den p und t am nächsten gelegenen Werten der Hilfstabelle vorgenommen, lieferte den Dichtefaktor für alle Linien dieses Spektogramms; die zweite, zwischen den diesem Faktor $\frac{M_p^t - M_{760}^{15}}{M_{760}^{15}}$ am nächsten gelegenen Dichtefaktoren und den jedem $[\lambda_p^t]_x$ benachbarten Wellenlängen in der Haupttabelle durchgeführt, unmittelbar den gesuchten Betrag $[\Delta\lambda]_x$ in Zehntausendsteln der Ångström-Einheit.

1) W. F. Meggers u. C. G. Peters, Bull. Bur. Stand. 14. S. 697 bis 740. 1918.

Bei der Herstellung der zu meinen Messungen benutzten Negative bewegten sich Luftdruck und Temperatur innerhalb der Grenzen 755—775 mm und 14—19° C, was einem Extremwert für die Korrektion von etwa 0,0007 Å.-E. in der Gegend λ 3450 Å.-E. entspricht. Je nach Druck, Temperatur und photographiertem Spektralgebiet hielt sich die Korrektion in den meisten Fällen in viel engeren Grenzen. Ihr absoluter Betrag überstieg nur in wenigen Ausnahmefällen 0,0004 Å.-E. Sie ist bei sämtlichen Messungen berücksichtigt worden, der Vollständigkeit halber auch dann, wenn ihr Wert so gering war, daß er, mit Rücksicht auf die bei der Ermittlung der rohen Wellenlänge und der Phasensprungkorrektion erzielte Meßgenauigkeit, hätte vernachlässigt werden dürfen. Als Aufnahmetemperatur t wurde hierbei das Mittel aus den Angaben in Rechnung gesetzt, welche für jedes Aufnahmetripel das Etalonthermometer zu Beginn der ersten und am Ende der zweiten Ergänzungsaufnahme der roten Cadmiumlinie lieferte.

7. Messung, Zahlenmaterial und Tabellen.

Die numerische Auswertung der Gleichungen (1) und (2) in Abschnitt 5 gestaltet sich am einfachsten auf logarithmischem Wege. Die vierte Dezimale der Ångström-Einheit kann dabei noch mit Sicherheit erhalten werden, wenn man Tafeln mit achtstelligen Mantissen benutzt. Ich bediente mich bei meinen Rechnungen der „Logarithmisch-Trigonometrischen Tafeln mit acht Dezimalstellen“ von Bauschinger und Peters, Leipzig, 1910.

Die wahre Spaltmarkendistanz l_0 wurde mit dem Zeiss-Komparator durch häufige Messungen zu 2,891 mm bestimmt. Zur Messung der Ringdurchmesser D_n und D_x sowie der Spaltmarkendistanzen l_n und l_x auf den Negativen wurde ein Kreuzkomparator von Gustav Heyde, Dresden mit 0,1 mm-Okularmikrometer benutzt. Eine zwei- bis dreifache Vergrößerung seiner Mikroskope erwies sich als die günstigste. Bei einiger Übung ließen sich die halben Hundertstel des Millimeters mit Sicherheit ablesen.

Wie bereits in Abschnitt 5 gesagt wurde, war der Reduktionsfaktor $f_x = \frac{l_0}{l_x}$ bei meiner Aufstellung nicht für alle Wellenlängen λ_x eines Negativs konstant. Die l_x waren, in der

Plattenmitte gemessen, durch das ganze Spektrum hindurch, variabel. Die Abhängigkeit $l_n = f(\lambda_n)$ zeigte, graphisch dargestellt, einen nahezu linearen, von kürzeren nach längeren λ hin ansteigenden Verlauf innerhalb des Spektrums ein und derselben Ordnung. Für dieselbe Wellenlänge λ_n waren die in erster und zweiter Ordnung in der Plattenmitte gemessenen l_n ebenfalls um einen fast konstanten, geringen Betrag voneinander verschieden.

Bei der Messung wurde auf jedes Ringsegment und jede Spaltmarke achtmal eingestellt, je zweimal mit gewechselter horizontaler und vertikaler Meßrichtung unter Benutzung verschiedener Intervalle der Schrauben und Maßstäbe, und der Mittelwert aus den so bestimmten Ringdurchmessern und Spaltmarkendistanzen der Rechnung zugrunde gelegt, so daß etwaige geringfügige dem Meßinstrument anhaftende, ebenso wie gewisse persönliche Fehler als eliminiert gelten konnten. Die Ringe ließen sich, nicht nur bei den scharfen Neon- und Cadmiumlinien, sondern auch bei den meisten mit dem Pfundbogen erzeugten Eisenlinien, mit einer derartigen Genauigkeit messen, daß bei einem mittleren Durchmesser von 12 mm die zweite Dezimale als absolut sicher zu betrachten war. Diese Genauigkeit langt vollkommen, um die Tausendstel der Ångström-Einheit mit Sicherheit zu berechnen.

Der endgültig angenommene Wellenlängenwert stellt für jede gemessene Linie das Mittel aus neun Einzelergebnissen dar, zu deren Gewinnung drei verschiedene Aufnahmen — jede in Verbindung mit den zugehörigen Ergänzungsspektrogrammen der primären Vergleichsnormale — dienten, bei welchen dann drei von den fünf innersten Ringen in beliebiger Weise mit solchen der roten Cadmiumlinie kombiniert wurden. Als Ringdurchmesser D_n der Vergleichsnormale wurde stets das Mittel aus den Messungsergebnissen der beiden zu jedem Negativ gehörigen Ergänzungsaufnahmen in Rechnung gesetzt. Die Abweichungen in den beiden für ein und denselben Durchmesser D_n auf diese Weise erhaltenen Werten lagen durchweg innerhalb der Grenzen der Meßgenauigkeit.

Die in den folgenden Tab. 1—3 mitgeteilten endgültigen Zahlen wurden auf Grund von insgesamt 45 Aufnahmen, deren jede in Verbindung mit den zugehörigen Negativen der roten

Tabelle 1.

Wellenlängen im Eisenspektrum.

Intensität i.	Wallerath λ Å.-E.	Wahrscheinl. Fehler der Messung Å.-E.	Vorgeschl. Normale λ Å.-E.	Differenz W.-V. N. λ Å.-E.	St. John u. Babcock λ Å.-E.	Differenz W.-John u. Babcock Å.-E.	Burns, Meggers u. Merrill λ Å.-E.	Differenz W.-Burns, Meggers u. Merrill Å.-E.
a.	b.	c.	d.	e.	f.	g.	h.	i.
4	3558,520	±0,0003	520	0,000	518	+0,002	519	+0,001
4	3576,760	6	761	− 1	759 G.	+ 1	762	− 2
4	4074,794	4	793	+ 1	796 G.	− 2	792	+ 2
3	4095,975	5	978	− 3	975	0	977	− 2
5	4107,494	2	495	− 1	494	0	494	0
4	4156,805	3	806	− 1	804	+ 1	804	+ 1
5	4175,642	2	642	0	642	0	642	0
4	4184,896	5	896	0	896	0	894	+ 2
4	4203,989	5	988	+ 1	990	− 1	989	0
5	4219,365	6	366	− 1	367	− 2	364	+ 1
3	4245,262	7	261	+ 1	261	+ 1	261	+ 1
3	4710,288	3	288	0	288	0	288	0
3	4733,598	4	598	0	598	0	597	+ 1
2	4741,534	5	535	− 1	535	− 1	—	—
2	4772,818	4	818	0	819	− 1	820	− 2
2	4924,777	7	776	+ 1	775	+ 2	777	0
3	4939,692	6	691	+ 1	692	0	691	+ 1
3	4994,136	4	135	+ 1	136	0	133	+ 3
5	5041,760	8	760	0	760	0	759	+ 1
4	5123,726	5	725	+ 1	725	+ 1	724	+ 2
5	5150,844	4	845	− 1	844	0	844	0
3	5198,714	4	715	− 1	718	+ 1	716	− 2
5	5202,341	2	340	+ 1	341	0	—	—
4	5216,280	2	280	0	280	0	280	0
4	5242,496	4	495	+ 1	496	0	496	0
3	5250,651	5	652	− 1	652	− 1	651	0
3	5270,361	7	360	+ 1	362	− 1	—	—
3	5307,366	9	365	+ 1	367	− 1	364	+ 0
3	5328,537	8	538	− 1	535	+ 2	—	0
5	5341,027	3	028	− 1	027	0	027	0

Cadmiumlinie verwendet wurde, berechnet. 14 von diesen Photogrammen waren in zweiter, die übrigen 31 in erster Ordnung aufgenommen. Jede in der ersten Ordnung des Gitters hergestellte Aufnahme umfaßte einen Bezirk von ca. 1000 Å.-E., die in der zweiten gewonnenen je 500 Å.-E. ungefähr. Die Anzahl der auf einer Platte ausgemessenen Linien schwankte zwischen 2 und 22. Bei meinen Messungen war von vornherein beabsichtigt, vorerst nur eine kleinere Zahl von Eisenlinien zu bestimmen. Daher sind nicht alle brauchbaren Linien

Tabelle 2.

Wellenlängen im Neonspektrum.

Intensität i.	Wallerath λ Å.-E.	Wahrscheinl. Fehler der Messung Å.-E.	Burns, Meggers u. Merrill λ Å.-E.	Differenz W.-Burns, Meggers u. Merrill Å.-E.	Meissner λ Å.-E.	Differenz W.-M. Å.-E.	Paschen (berechnet) λ Å.-E.	Differenz W.-P. Å.-E.	Priest λ Å.-E.
a.	b.	c.	d.	e.	f.	g.	h.	i.	k.
10	5852,488	±0,0002	488	0,000	4875	0,000	487	+0,001	4862
7	5881,894	4	895	− 1	896	− 2	894	0	8958
8	5944,334	2	834	0	834	0	833	+ 1	8344
5	5975,534	1	534	0	534	0	534	0	—
5	6029,998	5	997	+ 1	999	− 1	996	+ 2	—
7	6074,337	3	338	− 1	337	0	335	+ 2	3388
8	6096,163	3	163	0	162	+ 1	163	0	1608
9	6143,062	2	062	0	061	+ 1	060	+ 2	0600
6	6163,594	4	594	0	594	0	594	0	—
5	6217,278	6	280	− 2	279	− 1	278	0	—
7	6266,495	1	495	0	495	0	497	− 2	4948
5	6304,789	5	789	0	789	0	787	+ 2	7929
8	6334,428	2	428	0	428	0	427	+ 1	—
7	6382,990	5	991	− 1	991	− 1	989	+ 1	9882
10	6402,246	3	245	+ 1	2460	0	246	0	2392
9	6506,528	2	528	0	527	+ 1	528	0	—
7	6532,882	4	883	− 1	881	+ 1	879	+ 3	—
8	6598,953	3	953	0	953	0	954	− 1	—
9	6678,276	2	276	0	275	+ 1	275	+ 1	—
4	6717,042	5	043	− 1	042	0	044	− 2	—
7	6929,466	4	468	− 2	465	+ 1	464	+ 2	—
3	7024,047	7	049	− 2	—	—	046	+ 1	—
8	7032,411	3	413	− 2	410	+ 1	408	+ 3	—
3	7051,309	9	—	—	314	− 5	295	+ 14	—
4	7059,117	8	111	+ 6	119	− 2	123	− 6	—
6	7173,937	5	939	− 2	938	− 1	936	+ 1	—
7	7245,164	3	167	− 3	165	− 1	162	+ 2	—
5	7488,891	8	902	− 11	885	+ 6	893	− 2	—
3	7472,454	10	—	—	456	− 2	450	+ 4	—
4	7488,889	8	885	+ 4	85 G.	+ 39	911	− 22	—
5	7535,784	2	784	0	786	− 2	750	+ 34	—
4	7544,053	6	050	+ 3	061	− 8	077	− 24	—

der Negative ausgemessen worden. Ich habe mich darauf beschränkt, die Gruppe stabiler Eisenlinien der Region λ 3558 bis λ 5341 Å.-E. mit der primären Normale zu vergleichen, welche der letzte Wellenlängenkongreß zu Rom vom Mai 1922 teils als Ersatzlinien für ungeeignete internationale sekundäre Normalen, teils zur Ausfüllung von größeren Lücken zwischen solchen Bezugslinien vorgeschlagen und deren Anschluß an

die rote Cadmiumlinie er empfohlen hat. Die 30 Wellenlängenzahlen der Tab. 1 sind die Werte, welche meine Messungen an diesen Linien ergeben haben.

Die in Tab. 2 als Versuchsergebnisse angeführten Wellenlängen gehören 32 Linien der Region λ 5850—λ 7550 Å.-E. des Neonspektrums an; neben Messungen an den ausdrücklich vom letzten Wellenlängenkongreß gewünschten Linien oberhalb λ 6750 Å.-E., von denen ich 12 bestimmt habe, sind Kontrollmessungen an den 9 Wellenlängen des Bezirks λ 5850 bis λ 6400 Å.-Einheiten durchgeführt worden, für welche das Wellenlängenkomitee der letzten Tagung der Astronomical Union bereits zur Mittelbildung geschritten ist; außerdem wurden noch 11 Linien der Gegend λ 5950—λ 6720 Å.-E. gemessen, deren Wellenlängen bereits von K. W. Meissner und vom Bureau of Standards ermittelt worden sind, und welche sich — ebenso wie die übrigen Neonlinien des gelben und roten Spektralbezirkes — vorzüglich zu sekundären Normalen eignen.

Tabelle 3.

Wellenlängen im Cadmiumspektrum.

Intensität i.	Wallerath λ Å.-E.	Wahrsch. Fehler der Messung Å.-E.	Burns u. Meggers λ Å.-E.	Differenz W.-Burns u. Meggers λ Å.-E.	Michelson u. Benoît λ Å.-E.	Differenz W.-Michelson u. Benoît Å.-E.
a.	b.	c.	d.	e.	f.	g.
8	3466,200	±0,0002	2010	−0,001	—	0,00—
5	3467,656	4	6559	0	—	—
8	3610,510	3	5098	0	—	—
6	3612,876	5	8748	+ 1	—	—
5	4662,852	3	3525	− 1	—	—
8	4678,151	1	1504	1	150	+ 1
8	4799,912	2	9139	− 2	9088	+ 3
8	5085,823	1	8230	0	8219	+ 1

In Tab. 3 sind die Wellenlängen von 8 Cadmiumlinien der Gegend λ 3466—λ 5086 Å.-E. als endgültige Versuchsergebnisse mitgeteilt. Diese Linien gehören der Gruppe von Cadmiumwellenlängen an, welche der letzte Kongreß ebenfalls als sekundäre Standards vorgeschlagen und deren Anschluß an die rote Cadmiumlinie er empfohlen hat. Untersuchungen an Cadmiumlinien waren zunächst nicht in das Programm der

vorliegenden Arbeit aufgenommen. Da die Ermittlung der Phasensprungkorrektionskurve für meine Eisen- und Neonmessungen doch die Zuhilfenahme des Cadmiumspektrums wünschenswert erscheinen ließ, lag es nahe, die systematischen Messungen auf geeignete Linien des letzteren auszudehnen. Soweit das Reflexionsvermögen des auf den Interferometerplatten chemisch niedergeschlagenen Silbers es mir erlaubte, bin ich in diesem Spektrum nach kürzeren Wellen hin vorgedrungen.

Die in den Tabellen angegebenen relativen Intensitäten sind für die einzelnen Spektren nach Gitteraufnahmen einheitlich geschätzt.

Um ein Urteil über die erzielte Meßgenauigkeit zu ermöglichen, enthalten diese Tabellen den zu jeder Linie gehörigen wahrscheinlichen Fehler, der den 9 Einzelmessungen ihrer Wellenlänge entspricht. Zum Vergleich habe ich noch die auf gleiche Bedingungen (Messung in internationalen Ångström-Einheiten, Wellenlängenwerte für Luft von 15° C bei 760 mm Druck) bezogenen, ebenfalls auf interferometrischem Wege gewonnenen Zahlen anderer Beobachter, zudem beim Neon noch die aus Seriengesetzmäßigkeiten ermittelten Werte von Paschen[1]) beigefügt.

8. Genauigkeit der Ergebnisse und Vergleich mit früheren Messungen.

Die bei meinen Messungen an den ausgewählten Eisenlinien der Tab. 1 erreichte Genauigkeit läßt kaum etwas zu wünschen übrig; der mittlere wahrscheinliche Fehler wächst in keinem Falle auf $\pm 0{,}001$ Å.-E. an. Nur für 6 Linien übersteigt er $\pm 0{,}0006$ Å.-E. Die Wellenlängenwerte dieser Tabelle, für die der wahrscheinliche Fehler der Messung kleiner als $\pm 0{,}0007$ Å.-E. ist, dürften bis auf eine Unsicherheit von $\pm 0001—0{,}002$ Å.-E. absolut genau gemessen sein; die übrigen, mit einem wahrscheinlichen Fehler von $\pm 0{,}0007—0{,}0009$ Å.-E. behafteten, bis auf eine solche von $\pm 0{,}002—0{,}003$ Å.-E. Dieses günstige Resultat hat wohl nicht zum geringsten seine Ursache darin, daß es sich um ausgesuchte, stabile und homogene Linien handelt, die fast durchweg mit der ausschließlich

1) F. Paschen, Ann. d. Phys. 60. S. 405—453. 1919.

benutzten Normallichtquelle, dem Pfundbogen, scharfe, sehr genau meßbare Interferenzfransen bis zu einem Gangunterschied von 40000—60000 Wellenlängen ergaben.

Meine in Spalte b dieser Tab. 1 angegebenen, unter Beachtung der vom letzten Wellenlängenkongreß gegebenen Betriebsvorschriften für den Eisenbogen als Normalenlichtquelle erhaltenen Werte sind die ersten in unmittelbarem Anschluß an die primäre Vergleichsnormale bestimmten Wellenlängenzahlen dieser Linien. Zum Vergleich habe ich daher in den Spalten d, f und h nur die Ergebnisse heranziehen können, bei deren Ermittelung die fraglichen Linien durch Vergleich mit internationalen sekundären Normalen auf interferometrischem Wege gemessen worden sind.

Von solchen führe ich in der Spalte f die als tertiäre Interferometernormalen von St. John und Babcock[1]) unter Verwendung des 12 mm-Pfundbogens bei Maximalbelastung bis zu 5 Amp. als Lichtquelle und stabiler, vom Poleffekt nicht beeinflußter sekundärer Bezugslinien ermittelten Zahlen an.

Spalte h gibt die Wellenlängenwerte, welche im Bureau of Standards von Burns, Meggers und Merril[2]) bei Benutzung der Zentralzone des 6 mm-6 Amp.-Eisenbogens, den der letzte Wellenlängenkongreß zu Bonn im Jahre 1913 als Normalenlichtquelle eingeführt hatte, und beliebiger sekundärer Normalen interferometrisch bestimmt worden sind. In der Spalte d sind diejenigen Zahlen zum Vergleich angeführt, welche der letzte Wellenlängenkongreß zu Rom 1922 als Wellenlängenwerte der fraglichen Linien vorgeschlagen hat. Es sind Mittelwerte aus den Ergebnissen von ausgewählten Messungsreihen, bei welchen diese Linien sowohl durch Gitter- als auch durch Interferometermessungen als tertiäre Normalen bestimmt worden sind. Die Spalten e, g und i geben die jeweiligen Abweichungen meiner Werte von denjenigen der Vergleichsreihen an.

Mit Ausnahme der Linie λ 4095 Å.-E. stimmen die vom Kongreß vorgeschlagenen Mittelwerte (vgl. die Spalten b, d

1) Ch. E. St. John u. H. D. Babcock, Astroph. Journ. 53. S. 260 bis 299. 1921.

2) K. Burns, W. F. Meggers u. P. W. Merril, Bull. Bur. Stand. 13. Nr. 2. 1916.

und e) recht gut mit meinen 30 Zahlen überein. Die Abweichungen W.-V. N. in Spalte e betragen für 8 Linien 0,000 Å.-E., für 21 ± 0,001 Å.-E., für keine + 0,002 Å.-E. und nur für λ 4095 — 0,003 Å.-E. Die Summe der positiven Differenzen ist + 0,011 Å.-E., die der negativen — 0,013 Å.-E.; die mittlere Differenz macht ± 0,0008 Å.-E. aus, und die systematische Abweichung — 0,00007 Å.-E. Möglicherweise ist mein Wert für λ 4095 um 0,002—0,003 Å.-E. zu niedrig. Die Linie wurde in der zweiten Ordnung des Gitters bei sehr engem Spektrographenspalt unter Verwendung des 2 mm-, 5 mm- und 11 mm-Etalons und des Kohle-Eisenpfundbogens photographiert und zeigte scharfe Interferenzen auf allen zur Messung herangezogenen Negativen, obwohl ihre Intensität verhältnismäßig gering ist. Sie ließ sich mit derselben Sicherheit messen, wie die meisten der von mir bestimmten Eisenlinien; die Berechnung lieferte, wie aus dem angegebenen wahrscheinlichen Fehler von ± 0,0005 Å.-E. hervorgeht, Einzelergebnisse von durchaus zufriedenstellender Übereinstimmung. Die vollkommene Übereinstimmung meines Wertes mit dem von St. John und Babcock (vgl. die Spalten f und g) ebenfalls bei Verwendung des 12 mm-5 (und weniger) Amp.-Pfundbogens erhaltenen spricht anderseits für die Richtigkeit meiner Wellenlängenzahl, so daß auch angenommen werden kann, der vom Kongreß vorgeschlagene Mittelwert basiere auf Ergebnissen einzelner Beobachter, welche aus irgendwelchen Gründen, möglicherweise infolge anderer Emissionsbedingungen in den benutzten Lichtquellen, um einige Tausendstel Å.-E. falsch sind. Eine endgültige Entscheidung wird erst getroffen werden können, wenn von anderer Seite ebenfalls Messungen an dieser Linie vorliegen.

Sehr zufriedenstellend ist die Übereinstimmung meiner Werte mit denen von St. John und Babcock (vgl. die Spalten f und g in Tab. 1; *G* bedeutet Gittermessung). Die Abweichungen St. Johns und Babcocks (Spalte g) sind 0,000 Å.-E. für 14 von den 30 gemessenen Linien, ± 0,001 Å.-E. für 11, ± 0,002 Å.-E. für die 5 übrigen. Die Summe der positiven Differenzen ist + 0,011 Å.-E., die der negativen — 0,010 Å.-E.; die mittlere Abweichung beträgt ± 0,0007 Å.-E. und die systematische + 0,000003 Å.-E. Weniger gut, aber immerhin noch recht befriedigend, ist auch die Übereinstimmung der Werte des

Bureau of Standards mit meinen Ergebnissen (vgl. die Spalten b, h und i in Tab. 1). Das Wellenlängenverzeichnis, dem diese Zahlen entnommen sind, enthält 26 von den stabilen Eisenlinien, die ich gemessen habe. Die Abweichungen Meggers und Merrils (Spalte i) betragen: 0,000 Å.-E. für 10, ± 0,001 Å.-E. für 7, ± 0,002 Å.-E. für 8 Linien und + 0,003 Å.-E. für die eine Wellenlänge λ 4994 Å.-E. Die Summe der positiven Differenzen ist + 0,018 Å.-E., die der negativen — 0,008 A.-E.; die mittlere Abweichung beträgt ± 0,001 Å.-E. und die systematische + 0,0004 Å.-E. Die hier häufiger auftretenden Differenzen von ± 0,002 Å.-E. für λ 4994 Å.-E. sogar + 0,003 Å.-E. haben vermutlich ihren Grund darin, daß der von Burns, Meggers und Merril benutzte alte internationale 6 mm-6 Amp.-Eisenbogen die Linien nicht so scharf und homogen zu produzieren und so exakt interferometrisch zu messen gestattet wie der 12 mm-5 Amp.-Pfundbogen, weil hohe Interferenzordnungen verwendet werden können.

Spalte b in Tab. 2 enthält die endgültigen Ergebnisse meiner Messungen an 32 Neonlinien, Spalte c den wahrscheinlichen Fehler der Messung, wie ihn die neun dem angegebenen Mittelwert zugrundeliegenden Einzelbestimmungen ergeben. Die Kolonne d enthält zum Vergleich die Zahlen, die im Bureau of Standards von Burns, Meggers und Merril[1]) bis λ 7032 Å.-E. durch direkten Vergleich mit Cd, λ 6438 Å.-E., für längere Wellen durch Anschluß an einzelne ausgesuchte Neonlinien als Hilfsnormalen auf interferometrischem Wege erhalten wurden, Spalte f die Versuchsergebnisse von interferometrischen Messungen Meissners[2])[3]), die bis λ 7245 Å.-E. auf die rote Cadmiumlinie als Normale bezogen sind, nach längeren Wellen hin auf die im Anschluß an Cd, λ 6438 Å.-E. bestimmte Neonlinie λ 5400 Å.-E. als intermediäre Hilfsnormale. In Spalte h sind die aus Seriengesetzmäßigkeiten zurückberechneten Mittelwerte Paschens[4]) für die betreffenden Wellenlängen angeführt, denen Paschen eine größere Genauigkeit

1) K. Burns, W. F. Meggers u. P. W. Merril, Bull. Bur. Stand. 15. S. 765—775. 1918.

2) K. W. Meissner, Ann. d. Phys. 51. S. 95—116. 1916.

3) K. W. Meissner, Ann. d. Phys. 58. S. 333—348. 1919.

4) F. Paschen, Ann. d. Phys. 60. S. 405—453. 1919.

zuspricht als den Ergebnissen von Einzelmessungen der praktischen Spektroskopie, in Spalte k die mit Überschätzung der erzielten Genauigkeit bis auf die Zehntausendstel der Å.-E. interferometrisch gewonnenen Werte Priests [1]), die auf die mit der roten Cadmiumlinie verglichene Neonlinie λ 5852 Å.-E. bezogen sind. Die Spalten a, e, g und i bedürfen keiner Erläuterung.

Aus Spalte c ist ersichtlich, daß der wahrscheinliche Fehler der Bestimmungen nur in einem Falle, nämlich für die sehr schwache Linie λ 7472 Å.-E., den Betrag von ± 0,001 Å.-E. erreicht. Nur für fünf schwächere und eine mittelstarke Linie, sämtlich oberhalb λ 7000 Å.-E. gelegen, übersteigt er ± 0,0006 Å.-E. Die Wellenlängenwerte der Linien, für die der wahrscheinliche Fehler der Messung ± 0,0003 Å.-E. nicht überschreitet, werden bis auf eine Unsicherheit von ± 0,001 Å.-E. exakt sein, diejenigen, für welche dieser Fehler zwischen den Grenzen ± 0,0003 und 0,0006 Å.-E. liegt, bis auf eine solche von ± 0,002 Å.-E. Die mit einem wahrscheinlichen Fehler von mehr als ± 0,0006 Å.-E. behafteten Werte der schwächeren Linien im Rot jenseits λ 7000 Å.-E. dürften bis auf eine Unsicherheit von ± 0,003—0,004 Å.-E. genau sein.

Die Zahlen, welche Burns, Meggers und Merril für die von mir bestimmten Linien ermittelt haben, stimmen bis auf λ 7059, λ 7438 und λ 7488 Å.-E. sehr gut mit den meinigen überein (vgl. die Spalten b, d und e in Tab. 2); dasselbe gilt in noch höherem Maße von den Messungsergebnissen Meissners (vgl. die Spalten f und g), die, abgesehen von λ 7488 Å.-E., für welche Linie dieser Beobachter nur den Wert einer Gittermessung gibt, von der sehr schwachen Linie λ 7051, der mittelstarken λ 7438 und der schwächeren λ 7544 Å.-E. im weiten Rot, Abweichungen von höchstens ± 0,002 Å.-E. aufweisen.

Von besonderem Interesse ist auch die bis auf wenige Ausnahmen vorzügliche Übereinstimmung meiner Zahlen mit den theoretischen Werten Paschens (vgl. die Spalten h und i in Tab. 2).

Die Zahlen Priests (Spalte k) zeigen bis auf den Wert für die stärkste Neonlinie λ 6402 Å.-E., für welche die Ab-

---

1) Irwin G. Priest, Bull. Bur. Stand. 8. S. 539—544. 1912.

weichung + 0,007 Å.-E. beträgt, ebenfalls eine recht befriedigende Übereinstimmung mit den meinigen. Zugunsten meines Wertes für diese Linie sowohl als auch desjenigen für λ 6304 Å.-E., wo die Differenz + 0,004 Å.-E. ist, spricht die vorzügliche Übereinstimmung der Zahlen Paschens, Meissners und des Bureau of Standards mit meinen Ergebnissen.

Daß im roten Spektralbezirk oberhalb λ 7000 Å.-E. die Übereinstimmung der verschiedenen Messungsreihen in Tab. 2 manches zu wünschen übrig läßt, ist begreiflich, wenn man die experimentellen Schwierigkeiten in Betracht zieht, welche die Herstellung brauchbarer Interferenzspektrogramme in dieser Region bereitet. Zugunsten meiner Werte für die hier in Frage kommenden Linien sprechen einerseits die bessere Übereinstimmung meiner Zahlen mit den theoretischen Werten Paschens, anderseits der direkte Anschluß meiner Messungen an die rote Cadmiumlinie und die Überlegenheit der von mir benutzten Neongleichstromlampe über das Geißlerrohr, was die Intensität der von den beiden Lichtquellen emittierten Linien und damit die Prägnanz der Interferenzerscheinung, die Meßgenauigkeit und Zuverlässigkeit der Versuchsresultate anbetrifft. Immerhin bedarf es in diesem Spektralbezirk noch der Kontrollmessungen von anderer Seite, ehe eine endgültige Entscheidung getroffen werden kann.

In Kürze sei noch bemerkt, daß die von mir gemessenen Neonlinien durchweg eine einfache Struktur besitzen. Auch Umkehrungserscheinungen waren nicht festzustellen.

In Spalte b der Tab. 3 sind die endgültigen Ergebnisse meiner Messungen an acht Cadmiumlinien der Gegend λ 3466 bis λ 5086 Å.-E. angeführt. Kolonne c enthält die wahrscheinlichen Fehler, d die Werte, welche Meggers und Burns[1]) durch Vergleich mit der roten Cadmiumlinie für die Wellenlängen dieser Linien erhalten haben, f die auf internationales System umgerechneten Zahlen von Michelson[2]) und Benoît[3]) für die grüne und die beiden blauen Linien. Die Spalten a, e und g bedürfen keiner Erläuterung. Die Zahlen der Kolonne b

1) W. F. Meggers u. K. Burns, Bull. Bur. Stand. 18. S. 185 bis 199. 1922.

2) A. A. Michelson, Journ. de Phys. (3) 3. S. 5—22. 1894.

3) R. Benoît, Journ. de Phys. (3) 7. S. 57—68. 1898.

dürften insgesamt bis auf + 0,001 Å.-E. exakt sein. Von der Angabe der vierten Dezimale der Å.-E. in diesen Ergebnissen habe ich deshalb abgesehen, weil eine solche den Eindruck der absoluten Sicherheit der Tausendstel erwecken muß, welche die Resultate eines einzelnen Beobachters bei der Messung sekundärer Normalen, selbst wenn es sich um die homogenen und äußerst scharfen Linien der Edelgasspektren oder des Cadmiumvakuumbogens handelt, wohl kaum für sich beanspruchen dürfen.

Die Übereinstimmung meiner Werte mit denen des Bureau of Standards (vgl. Spalte e) sowie denjenigen von Michelson und Benoît (Spalte g) läßt nichts zu wünschen übrig, abgesehen von der blauen Linie λ 4800, für welche die Abweichung gegen Michelson + 0,003 Å.-E. beträgt, obwohl meine Messungen an dieser Linie mit großer Genauigkeit durchgeführt werden konnten. Da die Differenz Burns und Meggers—Michelson und Benoît für diese Linie (vgl. die Spalten d und f) von demselben Vorzeichen ist und sogar + 0,005 Å.-E. ausmacht, scheint sich die Vermutung Pfunds[1]) zu bestätigen, daß der Wert Michelsons zu klein sein müsse. Als Bezugsnormale bei exakten Messungen ist diese Linie jedenfalls nicht zu empfehlen, was auch schon daraus hervorgeht, daß sie nicht in die Liste derjenigen Cadmiumwellenlängen aufgenommen worden ist, welche der Normalenausschuß auf der letzten Tagung der Konferenz zu Rom 1922 als geeignet für sekundäre Normalen befunden, und deren baldigen Anschluß an die rote Cadmiumlinie er den an der Lösung des Normalenproblems arbeitenden Physikern nahegelegt hat.

9. Zusammenfassung.

1. Eine Versuchsanordnung für den direkten Vergleich von Wellenlängen mit der roten Cadmiumlinie nach der Interferenzmethode von Fabry und Buisson wird beschrieben und untersucht. Sie enthält nur Quarz-Flußspatoptik, so daß die Messungen auch im Bereich kürzerer Wellen durchgeführt werden können.

---

1) A. H. Pfund, Astroph. Journ. 28. S. 197—211. 1908.

2. Mittels dieser Apparatur sind unter Beachtung der vom letzten Wellenlängenkongreß zu Rom 1922 hinsichtlich der sekundären Normalen gegebenen Empfehlungen folgende Messungen an insgesamt 70 Linien durchgeführt worden, welche dem Spektralbezirk λ 3466—7544 Å.-E. angehören. Bei ausschießlicher Verwendung des 12 mm-5 Amp.-Pfundbogens als Lichtquelle wurden die 30 stabilen Linien der Region λ 3558 bis λ 5341 Å.-E. aus der Liste bisheriger tertiärer Normalen an Cd, λ 6438 Å.-E. angeschlossen, welche der Wellenlängennormalenausschuß des Kongresses teils als Ersatzlinien für unstabile sekundäre internationale Bezugsnormalen, teils zur Ausfüllung größerer Lücken im Verzeichnis der bislang vorliegenden sekundären Standards vorgeschlagen hat. Neben acht Wellenlängen des Cadmiumvakuumbogenspektrums der Gegend λ 3466—λ 5086 Å.-E. sind noch unter Verwendung einer neuen Type von Neongleichstromlampe als Lichtquelle 32 Neonlinien der Spektralregion λ 5852—λ 7544 Å.-E. mit der roten Cadmiumlinie verglichen worden.

Die Bestimmung der von der Union vorgeschlagenen Normalen im ultravioletten Teil des Eisenspektrums von λ 3370 Å.-E. an abwärts ist in Angriff genommen. Die Ausdehnung der Messungen auf den kurzwelligen sowie auch den infraroten Teil des Neonspektrums ist ebenfalls geplant.

Bonn, Physikal. Institut der Universität, im April 1924.

(Eingegangen 5. Mai 1924.)

4. *Über den Dopplereffekt an Kanalstrahlen von Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff;* von *Hermann Krefft.*

(Auszug aus der Münchner Dissertation.)

Einleitung. — § 1. Versuchsanordnung. — § 2. Wasserstoff in Wasserstoff. — § 3. Wasserstoff in Sauerstoff und Stickstoff. — § 4. Vergleich mit anderen Beobachtungen. — § 5. Vergleich der Dopplerkurve mit der Teilchenzahlkurve der elektromagnetischen Analyse. — § 6. Die Geschwindigkeitsverteilung des Kanalstrahls. — § 7. Zusatz von Sauerstoff und Stickstoff im Entladungsraum. — § 8. Der Dopplereffekt im Pinsel. — § 9. Der Dopplereffekt an den Funkenlinien des Sauerstoffs und Stickstoffs. — Zusammenfassung.

Es ist durch Versuche von W. Wien[1]) bekannt, daß das neutrale Wasserstoffatom der Träger der Balmerlinien ist. Diese Linien besitzen einen intensiven Dopplereffekt. Durch die Beziehung:

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \frac{v}{c}$$

ist jeder spektralen Verschiebung $\Delta\lambda$ eine Geschwindigkeit zugeordnet. Der Dopplereffekt der Balmerlinien bietet also eine Möglichkeit, die Geschwindigkeitsverteilung der leuchtenden neutralen Wasserstoffatome zu messen.

Durch die elektromagnetische Analyse wird die Geschwindigkeitsverteilung der geladenen Ionen gemessen. Von Anfang an interessierte ein Vergleich mit der am Dopplereffekt beobachteten Geschwindigkeitsverteilung.

Neuere Versuche an homogenen Kanalstrahlen von E. Rüchardt[2]) haben gezeigt, daß die Geschwindigkeitsverteilung der neutralen und der positiven Wasserstoffatome nicht die gleiche ist, da das Verhältnis beider Teilchen eine Funktion der Geschwindigkeit ist.

---

1) W. Wien, Ann. d. Phys. 69. S. 325. 1922.
2) E. Rüchardt, Ann. d. Phys. 71, 377. 1927.

Retschinsky[1]) konnte bei einem Vergleich der Dopplerkurve mit der positiven Teilchenzahlkurve des Wasserstoffs keine Übereinstimmung finden. Nach dem bisher gesagten ist auch eine solche gar nicht zu erwarten. Eine zweite Frage, die bei diesem Vergleich von Wichtigkeit ist, ist die, ob die Dopplerkurve der Balmerlinien auch die Geschwindigkeitsverteilung der neutralen Wasserstoffatome wiedergibt, das heißt, ob die Leuchterregung von der Geschwindigkeit unabhängig ist. Denn nur im Falle einer Unabhängigkeit gibt die Intensitätskurve des Dopplereffekts die Geschwindigkeitsverteilung der neutralen Teilchen.

Die Vorgänge im Kanalstrahl werden durch den Begriff der freien Weglänge beschrieben. So entspricht dem Vorgang der Erregung zum Leuchten bei Kanalstrahlen eine freie Weglänge der Leuchterregung.[2])

Die bisherigen Beobachtungen am Dopplereffekt der Balmerlinien gestatten einen qualitativen Schluß auf die Abhängigkeit von der Geschwindigkeit der freien Weglänge der Leuchterregung von neutralen Wasserstoffatomen. Denn die ausnahmslos gemachte Beobachtung einer Grenze des Dopplereffekts bedeutet, daß oberhalb einer bestimmten Geschwindigkeit die freie Weglänge der Leuchterregung unendlich groß wird.

Allerdings beweist nachfolgende Zusammenstellung, daß diese Grenzgeschwindigkeit bisher wenig genau gemessen ist.

	Wilsar[3])	Vegard[4])	Stark[5])	Saxén[6])
v_{max} 10^8 cm/sec	0,945	1,03	1,52	1,16
v_{max} in Volt	4650	5500	12000	7000

Auch in anderer Hinsicht sind Lücken und zahlreiche Widersprüche vorhanden. Daher beschäftigt sich diese Arbeit in erster Linie mit einer Untersuchung des Dopplereffekts des Wasserstoffs, wobei auf möglichst zahlreiches Material Gewicht gelegt wird. Im Anschluß daran werden auch Messungen am

1) T. Retschinsky, Ann. d. Phys. 50. S. 369, 1916
2) W. Wien, Ann. d. Phys. 70. S. 1. 1923.
3) H. Wilsar, Ann. d. Phys. 39. S. 1251. 1912.
4) L. Vegard, Ann. d. Phys. 41. S. 634. 1913.
5) J. Stark u. W. Steubing, Ann. d. Phys. 28. S. 974. 1909.
6) B. Saxén, Ann. d. Phys. 38. S. 388. 1913.

Dopplereffekt der Funkenlinien von Sauerstoff und Stickstoff angestellt.

Der Vergleich der Dopplerkurve einer Balmerlinie mit der Teilchenzahlkurve der elektromagnetischen Analyse setzt also die Berücksichtigung zweier Faktoren voraus: der erste, nämlich die Abhängigkeit des Verhältnisses der positiven zu den neutralen Wasserstoffatomen von der Geschwindigkeit, ist hinreichend genau bekannt, während der zweite noch eine offene Frage ist. Ein Vergleich der Dopplerkurve mit der Teilchenzahlkurve der positiven Teilchen muß aber zu Aufschlüssen über die freie Weglänge der Leuchterregung führen, wenn sie allerdings auch nur qualitativer Art sind.

§ 1. Versuchsanordnung.

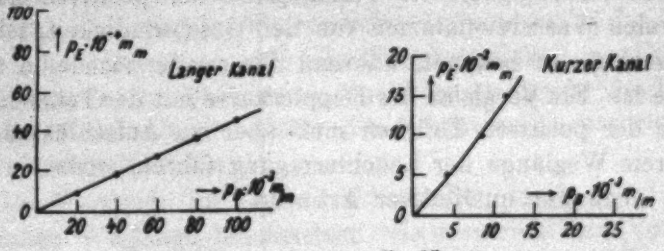
In vorliegender Arbeit findet ausschließlich die Wiensche Durchströmungsmethode Verwendung. Sie erlaubt eine Trennung der Bedingungen vor und hinter der Kathode.

Das Kanalrohr war aus drei Teilen zusammengekittet. Der Kanal wurde aus Messing gedreht, an ihm befanden sich die Pumpansätze. Die Kathode war inwendig wassergekühlt. Für Spannungen oberhalb 15000 Volt diente ein Kanal von 160 mm Länge und einer Bohrung von 2 mm Durchmesser. Das Entladungsrohr besaß meistens einen Durchmesser von 35 mm. Die Stirnfläche der Kathode bestand aus Aluminium. Für niedrige Spannungen wurde ein schlitzförmiger Kanal von 22 mm Länge benutzt. In allen Fällen wurde in einem Winkel von 5° gegen den Kanalstrahl photographiert. Zur Beurteilung der überlagernden Wirkung ruhender Linien wurden einige Transversalaufnahmen gemacht.

Der Durchströmungsmechanismus war der übliche. Da im Entladungsraum auch mit Gasgemisch gearbeitet wurde, endigten in ihm zwei voneinander unabhängige Kapillaren. Eine dritte führte dem Beobachtungsraum das erforderliche Gas zu. Die Drucke im Entladungs- und Beobachtungsraum wurden mit Mc. Leod gemessen. Das Vorvakuum wurde durch eine Leyboldsche Ölpumpe erzeugt. Am Hauptvakuum pumpten in den meisten Fällen drei Gaedesche Diffusionspumpen. Zwischen diesen Pumpen und der Ölpumpe war noch

eine Quecksilberdampfstrahlpumpe oder eine rotierende Gaedepumpe eingeschaltet.

Das Trennungsvermögen des langen sowie des kurzen Kanals wird durch Fig. 1 angegeben. Darin bedeuten p_E und p_B die Drucke im Entladungs- bzw. Beobachtungsraum.



Trennung des Sauerstoffs, Nr. 26—30

Fig. 1.

Der Wasserstoff wurde im Kippschen Apparat erzeugt und über Phosphorpentoxyd getrocknet. Sauerstoff und Stickstoff wurden Bomben entnommen und ebenso behandelt.

Quecksilberdämpfe wurden vom Kanalrohr durch Kühlung mit Kochsalzkältemischung ferngehalten. Ganz entfernen lassen sie sich schwer; bei höheren Spannungen trat daher schwach die Hg-Linie 4358,56 auf. Die Reinheit der Gase war derart, daß außer dieser Linie niemals Linien festgestellt wurden, die nicht zu den verwendeten Gasen gehörten.

Als Stromquelle diente in den meisten Fällen ein Induktorium mit rotierendem Quecksilberunterbrecher. Zum Vergleich wurden einige Aufnahmen mit einer 20-plattigen Influenzmaschine gemacht. Zu Aufnahmen bei niedrigen Spannungen diente diese Maschine und Aggregate von kleinen Dynamomaschinen, von denen jede 500 Volt lieferte. Oberhalb 10000 Volt wurde die Spannung mit Funkenstrecke gemessen, deren Kugeln einen Durchmesser von 50 mm hatten. Die Spannungswerte wurden Messungen von Heydweiller und Voigt entnommen. Ein Bestrahlen der Funkenstrecke fand nicht statt. Unterhalb 10000 Volt bei Gleichstrom diente ein Elektrometer zur Spannungsmessung.

Die Lichtemission wurde mit zwei Prismenspektrographen von verschiedener Dispersion aufgenommen. In allen Fällen

wurde der Kanalstrahl durch einen Kondensor auf dem Spalt des Spektrographen abgebildet.

Die Dopplereffekte wurden teils mit dem Hartmannschen, teils mit dem Kochschen Photometer photometriert. Bei einer Reihe von Aufnahmen geschah es mit beiden.

§ 2. Wasserstoff in Wasserstoff.

Der Dopplereffekt des Wasserstoffs wurde an H_β beobachtet. Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit stehen in mancher Hinsicht in Widerspruch zu den bisherigen Messungen. Die folgenden Angaben beziehen sich auf Messungen, die in einem Spannungsbereich von 15000 bis 70000 Volt gemacht wurden. Die Aufnahmen Nr. 20—24 wurden mit Induktorium gemacht, die Dispersion des Spektrographen betrug 56,9 Å.-E. pro Millimeter bei H_β. Der Kanal war 160 mm lang, die Kathode hatte einen Durchmesser von 35 mm. Alle näheren Angaben sind aus Tabelle I ersichtlich. Darin bedeutet:

V die Betriebsspannung in Volt,
I den Strom in Milliampère,
p_B den Druck im Beobachtungsraum in 10^{-3} mm Hg,
v_{max} die maximale Geschwindigkeit des Dopplereffekts,
v_1 die Geschwindigkeit des langsamen Intensitätsmaximums,
v_2 die Geschwindigkeit des schnellen Intensitätsmaximums,
v die aus der Spannung unter Annahme ionisierter Atome berechnete Geschwindigkeit.

Diese Aufnahmen zeigen keine Spur von der erwähnten Dopplergrenze. Die maximale Geschwindigkeit wächst mit der Spannung, ohne auch bei der höchsten Spannung auf eine solche Grenze hinzudeuten. Der Dopplerstreifen zeigt bei höheren Spannungen eine deutliche Unterteilung. Oberhalb 40000 Volt erhebt sich ein schnelles Maximum, das mit der Spannung rasch intensiver wird, bis es bei etwa 70000 Volt fast die Intensität des langsameren Maximums erreicht, welches bis zu 1400 Volt hinunter stets vorherrschend ist. Der schnelle Dopplerstreifen wird von dem langsamen durch ein tiefes Minimum getrennt. Diese beiden Maxima sind schon bei

Tabelle I.

Wasserstoff in Wasserstoff.

Nummer	Spannung V in Volt	v $\cdot 10^8$ cm/sec	J Milliamp.	p_E $\cdot 10^{-3}$ mm	p_B $\cdot 10^{-3}$ mm	v_{max} $\cdot 10^8$ cm/sec	v_1 $\cdot 10^8$ cm/sec	v_2 $\cdot 10^8$ cm/sec
20a	69 000	3,65	1,1	—	4	2,34	0,70	1,75
21a	58 000	3 35	1,2	—	4	2,12	0,70	1,44
22a	47 000	3,01	1,65	—	4	1 68	0,66	—
23a	33 000	2,53	2 3	—	4	1,38	0,60	—
24a	20 000	1 96	3,8	—	4	0,95	0,45	—
20b	69 000	3,65	1,1	—	13,5	2,50	0,72	1 83
21b	58 000	3,34	1,2	—	13,5	2,15	0,70	1,39
22b	47 000	3,01	1,65	—	13,5	1,75	0 66	—
23b	34 000	2,56	2,3	—	13,5	1,43	0.64	—
24b	20 000	1,96	3,8	—	13,5	1,02	0,52	—
20c	68 500	3,64	1 1	—	40,0	2,60	0,66	1 83
21c	58 000	3 36	1,2	—	40 0	2,15	0,71	1,50
22c	46 000	2,99	1,65	—	40,0	1 86	0,66	—
23c	33 000	2 52	2,3	—	40,0	1,45	0,59	—
24c	20 000	1,96	3,8	—	40,0	1,02	0,50	—
20d	69 000	3,65	1,1	—	93,0	2,49	0,74	1,79
21d	59 000	3,36	1 2	—	93,0	2,28	0,70	—
22d	47 000	3,02	1,65	—	93,0	1,83	0,67	—
23d	34 500	2,58	2 3	—	93,0	1,61	0,65	—
24d	19 000	1,93	3,8	—	93,0	1,04	0,52	—
20e	70 000	3,68	1,1	—	135	2,56	0.77	1,90
21e	58 000	3,35	1 2	—	135	2 27	0,76	—
22e	46 000	2,99	1,65	—	135	1,79	0,72	—
23e	34 500	2,58	2,3	—	135	1,64	0,68	—
24e	19 000	1,92	3,8	—	135	1,03	0,48	—
20f	70 500	3,69	1,1	—	220	2,41	0,76	1,86
21f	58 000	3 36	1,2	—	220	2,26	0.74	—
22f	47 000	3,01	1,55	—	220	1,93	0,70	—
23f	33 000	2 53	2,3	—	220	1,58	0,62	—
24f	18 500	1,89	3,8	—	220	1 02	0 48	—
41a	50 000	3 11	0,2	30 3	4	2,08	0 66	1,39
b	41 000	2,83	0,25	32,0	4	1 90	0,66	1 25
c	31 500	2,47	0 25	33,5	4	1 72	0,60	—
d	26 000	2,24	0,3	35,0	4	1,53	0,59	—
e	19 000	1,92	0,3	39,0	4	1,29	0 52	—
f	12 500	1 54	0,3	44,0	4	1,03	0,47	—
g	7 000	1,16	0 3	49,5	4	0,80	0,37	—

niedrigeren Spannungen vorhanden, sie sind aber noch nicht genügend voneinander entfernt, als daß sich ein Minimum herausbilden könnte, auch ist bei niedrigeren Spannungen das

schnelle Maximum relativ viel schwächer. Ruhende Intensität und Dopplerstreifen trennt ein Minimum, welches schwärzungsfrei ist. Hierauf macht bereits Vegard[1]) aufmerksam. Die Hartmannschen Photometerkurven der Aufnahmen 20b bis 24b sind in Fig. 2 zusammengestellt.

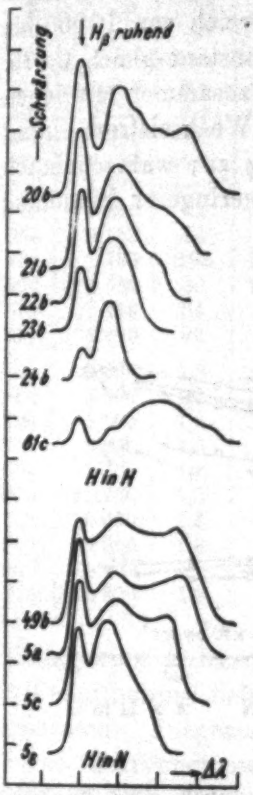


Fig. 2.

Es zeigt sich kein merklicher Einfluß des Druckes im Beobachtungsraum auf die Intensitätsverteilung im Dopplereffekt. Bei höheren Drucken tritt das Viellinienspektrum stärker hervor und stört etwas durch Überlagerung. Bei konstantem Druck tritt es mit steigender Spannung stärker hervor.

Das Verhältnis der Geschwindigkeiten der Intensitätsmaxima $v_2 : v_1$ in Abhängigkeit von der Spannung zeigt Fig. 3. Dieses Verhältnis wächst mit der Spannung und ist viel größer als 1,4 : 1.

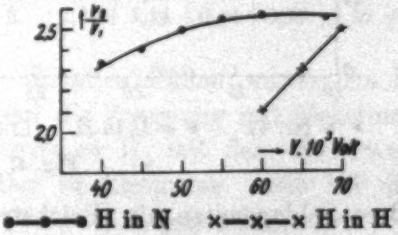


Fig. 3.

Aus der Gleichung

$$\frac{m}{2} v^2 = e V$$

wird unter Annahme von ionisierten Wasserstoffatomen die Geschwindigkeit v berechnet. Das Verhältnis $v_{max} : v$, $v_2 : v$ und $v_1 : v$ in Abhängigkeit von dieser Geschwindigkeit v ist in Fig. 4 dargestellt. In diese Figur sind auch die gleichen Werte der Aufnahmen 41 eingetragen. Diese wurden, um den Einfluß

1) L. Vegard, Ann. d. Phys. 41. S. 634. 1913.

der Stromquelle beurteilen zu können, mit Influenzmaschine gemacht, im übrigen unter ähnlichen Bedingungen wie Aufnahmen 20a—24a. Die Versuchsbedingungen sind Tabelle I zu entnehmen. Die Dopplerkurve zeigt den gleichen Verlauf wie bei Betrieb mit Wechselstrom; im Bereich von 10000 bis 50000 Volt ist das Verhältnis $v_{max} : v$ konstant gleich 0,675. Die Werte $v_2 : v$ und $v_1 : v$ fallen merklich zusammen mit denen der anderen Aufnahmen. Bei Betrieb mit Wechselstrom nimmt das Verhältnis $v_{max} : v$ mit der Spannung zu; wahrscheinlich gab in diesem Falle Wechselstrom bei geringerer Spannung

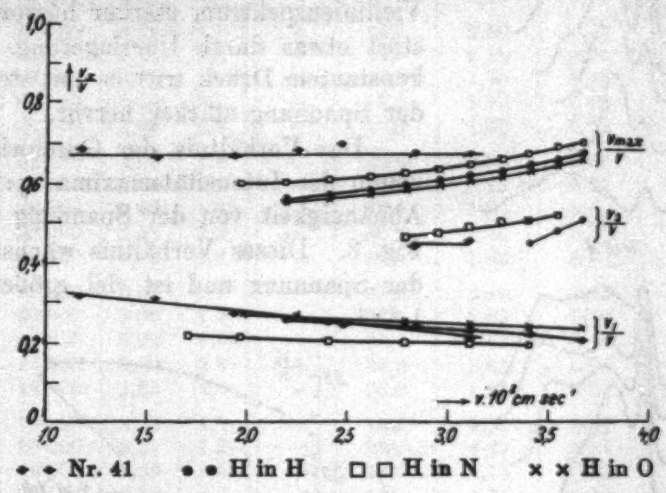


Fig. 4.

größere Schlagweiten als Gleichstrom, wodurch eine zu hohe Spannung vorgetäuscht wird. Bei höheren Spannungen verschwindet diese Differenz. Diese Vermutung wird durch Kontrolle des Gasdrucks im Entladungsraum bestätigt.

Wegen der geringen Reichweite der Kanalstrahlen bei kleineren Geschwindigkeiten wurden die Messungen unter 10000 Volt mit dem kurzen Kanal ausgeführt. Die Aufnahmen erstrecken sich über einen Bereich von 1400 Volt aufwärts.

In Tabelle II sind die Bedingungen angegeben, unter denen die ausgewerteten Aufnahmen gemacht wurden. Die Stromstärke wurde erheblich variiert. Bei dieser Gelegenheit sei erwähnt, daß mit ihrer Erhöhung kein nennenswerter Inten-

Tabelle II.

Nummer	Spannung V in Volt	J Milliamp.	p_E $\cdot 10^{-3}$ mm	p_B $\cdot 10^{-3}$ mm	v $\cdot 10^8$ cm/sec	v_{max} $\cdot 10^8$ cm/sec	v_1 $\cdot 10^8$ cm/sec	v_1' $\cdot 10^8$ cm/sec	v_2 $\cdot 10^8$ cm/sec	v_{min} $\cdot 10^8$ cm/sec
57b	5 450	2,5	93	8,2	1,02	0,97	0,45	—	—	0,15
59c	2 750	5,0	120	175,0	0,73	0,68	0,32	—	—	0,14
56a	4 600	44,0	270	26,0	0,94	0,76	0,34	—	—	0,09
55c	2 120	45,0	470	40,0	0,64	0,60	0,32	—	—	0,09
55d	1 410	45—60	900	72,0	0,52	0,54	0,31	—	—	0,16
56c	3 200	72	380	32,0	0,79	0,71	0,32	—	—	0,11
55e	2 150	82	550	80,0	0,64	0,54	0,29	—	—	0,08
56e	1 780	105	1000	—	0,59	0,54	0,34	—	—	0,14
56d	1 480	80	1000	80,0	0,54	0,51	0,32	—	—	0,10
55a	1 410	34	410	36,0	0,52	0,65?	0,31	—	—	0,16
55b	2 180	22	350	30,0	0,65	0,68	0,34	—	—	0,09
60e	3 000	1,3	100	11	0,77	0,60	0,26	0,43	—	0,12
60d	4 300	1,3	93	10	0,91	0,60	0,26	0,43	—	0,15
60c	5 300	1,3	88	8	1,01	0,78	0,28	0,44	0,68	0,15
60b	6 800	1,3	81	8	1,14	0,85	0,43	0,66	—	0,15
60a	8 750	1,3	75	7	1,30	0,97	0,52	0,68	0,85	0,20
61a	12 200	1,3	60	6	1,54	1,10	0,56	0,76	0,93	0,23
61b	20 000	1,3	53	5,5	1,96	1,18	0,60	0,85	1,02	—
61c	25 000	1,3	48	5	2,20	1,29	0,71	—	1,20	—
61d	35 000	1,3	41	4,5	2,58	1,81	0,71	—	1,35	0,22
62c	13 200	1,3	54	6	1,60	1,14	0,54	0,76	1,06	0,21

sitätsgewinn verbunden ist. In allen Fällen wurde das Rohr mit Gleichstrom betrieben und die Spannung mit Elektrometer gemessen. Ausgemessen wurde an H_β mit dem Hartmannschen Mikrophotometer. Der Spektrograph hatte bei dieser Linie eine Dispersion von 27,75 Å.-E. pro Millimeter.

Im Bereich von 1400 bis 3000 Volt werden keine Unterteilungen beobachtet, wie sie Paschen[1]) und Stark und Steubing[2]) finden. Das hat vielleicht seinen Grund in der noch zu geringen Dispersion des Spektrographen. Bei 1400 Volt ist das Verhältnis $v_{max} : v$ fast gleich 1. Mit steigender Spannung nimmt es rasch ab, bei 3000 Volt ist es 0,85. Das gleiche gilt von dem Verhältnis $v_1 : v$. Der Verlauf dieser Verhältnisse ist in Fig. 5 zu sehen, die Parameter sind die üblichen. Im Intervall von 3000—4300 Volt erscheint ein zweites

1) F. Paschen, Ann. d. Phys. 23. S. 247. 1907.
2) J. Stark u. W. Steubing, Ann. d. Phys. 28. S. 974. 1909.

schnelleres Maximum v_1' angedeutet. In diesem Intervall nehmen die genannten Verhältnisse weiter ab. Bei 5300 Volt tritt ein noch schnelleres Maximum v_2 auf. Die drei Maxima sind beobachtbar bis 13000 Volt.

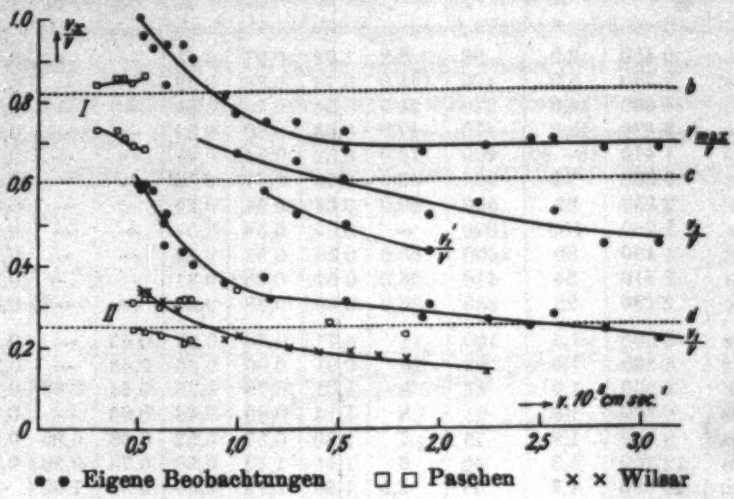


Fig. 5.

Die angegebenen drei Maxima wurden an einer größeren Zahl von Aufnahmen beobachtet. Im Bereich von 5300 bis 8750 Volt rückt das langsamste Maximum auffallend rasch nach größeren Geschwindigkeiten vor. Diesem Vorgang geht ein Breiterwerden des Minimums zwischen ruhender und bewegter Intensität parallel. Dieses Minimum ist zwischen 3000 und 5300 Volt relativ schmal und scharf definiert, da der Dopplereffekt steil ansteigt. Dann wird es breiter und der Anstieg weniger steil. Bei 20000 Volt sind nur noch zwei Maxima vorhanden. Von dieser Spannung an wird das Minimum wieder schmaler, bei 25000 Volt erhebt sich im Minimum im Anschluß an den Dopplereffekt ein Streifen, der in Aufnahme 61 c, Fig. 2, als Stufe sichtbar ist. Bei 34500 Volt ist das Minimum wieder schmal.

Ein Vergleich mit den Aufnahmen 20—24 und 41 zeigt, daß die hier mit v_1 und v_2 bezeichneten Maxima den bei hohen Spannungen beobachteten entsprechen. Das Maximum v_1' wird bei hohen Spannungen nicht beobachtet.

§ 3. **Wasserstoff in Sauerstoff und Stickstoff.**

Um den Kanalstrahl zur Lichtemission zu veranlassen, muß eine anregende Atmosphäre vorhanden sein. Bei Wasserstoff bietet eine Atmosphäre von $^1/_{1000}$ mm Druck genügend Anregung, um ein wenn auch schwaches Leuchten in bewegter Intensität zu bewirken. Die Trennung durch den langen Kanal ermöglichte es, den Kanalstrahl durch Sauerstoff oder Stickstoff zum Leuchten anzuregen, ohne daß die Bedingungen im Entladungsraum durch Übertritt dieser Gase wesentlich geändert wurden.

Strasser[1]) fand, daß bei einem Zusatz von Stickstoff zum Wasserstoff die Geschwindigkeiten des Dopplereffektes klein wurden und das Minimum zwischen ruhender und bewegter Intensität von bewegter Intensität ausgefüllt wurde. Er arbeitet ohne Trennung der Bedingungen vor und hinter der Kathode mit einem geschlossenen Rohr und vermutet die Ursache zu dieser Beobachtung in der ablenkenden Wirkung des Stickstoffs hinter der Kathode. Eine sichere Entscheidung ist mit dieser Versuchsanordnung natürlich nicht möglich.

Die Tab. III und IV geben die Bedingungen an, unter denen die Aufnahmen in Stickstoff und Sauerstoff gemacht wurden. In welchem Grade der Wasserstoff im Entladungsraum durch übertretendes Gas verunreinigt wurde, ist aus Fig. 1 ersichtlich.

Bei diesen Aufnahmen sind die Stromstärke und die übrigen Versuchsbedingungen dieselben wie bei Aufnahmen 20 bis 24, Tab. I. Die Hartmannschen Photometerkurven der Dopplereffekte 49b—5e sind in Fig. 2 zusammengestellt. Sie zeigen keine Spur von dem Einfluß, den Strasser beobachtet. Im Gegenteil macht sich bemerkbar, daß bei Anregung durch Stickstoff die größeren Geschwindigkeiten intensiver hervortreten. In einem Falle ist das schnelle Maximum intensiver als das langsame.

Bei Anregung durch Sauerstoff liefert die Schwärzungskurve ein etwas anderes Bild. Das schnelle Intensitätsmaximum tritt nicht so intensiv hervor wie bei Anregung durch Wasser-

1) B. Strasser, Ann. d. Phys. 31. S. 890. 1910.

Tabelle III.

Wasserstoff in Stickstoff.

Nr.	Spannung V in Volt	p_B $\cdot 10^{-3}$ mm	v $\cdot 10^3$ cm/sec	v_{max} $\cdot 10^3$ cm/sec	v_1 $\cdot 10^3$ cm/sec	v_2 $\cdot 10^3$ cm/sec
3a	65 000	30	3,54	2,34	0,66	1,83
b	58 000	30	3,36	2,23	0,66	1,72
c	51 000	30	3,14	2,05	0,62	1,61
d	44 000	30	2,91	1,75	0,59	1,36
e	35 500	30	2,62	1,60	0,52	—
f	29 000	30	2,35	1,49	0,46	—
g	21 500	30	2,05	1,20	0,41	—
h	13 000	30	1,58	0,84	0,33	—
49a	68 000	43	3,62	2,55	—	—
2a	62 000	43	3,46	2,23	0,66	1,68
b	56 000	43	3,30	2,17	0,66	1,65
c	50 000	43	3,11	2,07	0,66	1,50
d	44 000	43	2,92	1,94	0,59	1,39
e	38 500	43	2,72	1,83	0,55	1,25
f	33 000	43	2,52	1,68	0,52	—
g	27 500	43	2,30	1,48	0,48	—
h	21 500	43	2,05	1,28	0,44	—
i	15 000	43	1,70	1,05	0,37	—
k	11 000	43	1,46	0,91	0,33	—
49b	68 000	66	3,62	2,53	—	—
5a	61 000	66	3,42	2,21	0,66	1,68
b	53 500	66	3,22	2,06	0,62	1,57
c	46 500	66	2,99	1,94	0,59	1,39
e	30 000	66	2,41	1,46	0,48	—
f	23 000	66	2,11	1,35	0,48	—
g	17 000	66	1,80	1,06	0,41	—
h	13 000	66	1,59	0,84	0,37	—
6a	60 000	85	3,42	2,34	—	—
b	54 000	85	3,22	2,05	—	—
c	46 000	85	2,99	1,86	—	—
d	38 500	85	2,73	1,67	—	—
e	30 000	85	2,41	1,61	—	—
f	23 000	85	2,11	1,32	—	—
g	17 000	85	1,80	0,90	—	—
h	13 000	85	1,59	0,80	—	—

stoff, auch wird das Minimum zwischen den beiden Maxima weniger schwach, so daß der Dopplereffekt einheitlicher aussieht. Diese Unterschiede machen sich erst oberhalb 50000 Volt bemerkbar. Wesentlich besteht der Einfluß des Sauerstoffs darin, daß die Hauptmenge der Geschwindigkeiten nach kleinen Werten wandert.

Tabelle IV.

Wasserstoff in Sauerstoff.

Nr.	Spannung V in Volt	p_B $\cdot 10^{-3}$ mm	v $\cdot 10^8$ cm/sec	v_{max} $\cdot 10^8$ cm/sec	v_1 $\cdot 10^8$ cm/sec	v_2 $\cdot 10^8$ cm/sec
26a	72 000	10	3,73	2,48	0,81	—
27a	60 000	10	3,41	2,15	0,70	—
28a	47 500	10	3,03	1,75	0,66	—
29a	33 000	10	2,53	1,42	0,62	—
29b	23 000	10	2,11	1,13	0,57	—
26b	71 000	21	3,70	2,52	0,87	—
27b	60 000	21	3,40	2,12	0,76	—
28b	46 000	21	2,97	1,76	0,73	—
29c	34 000	21	2,57	1,45	0,65	—
29d	23 000	21	2,11	1,23	0,56	—
26c	69 000	39	3,65	2,37	0,88	—
27c	60 000	39	3,40	2,19	0,81	—
28c	47 000	39	3,02	1,86	0,74	—
29e	35 500	39	2,62	1,46	0,67	—
29f	21 000	39	2,01	1,10	0,54	—
26d	70 000	63	3,68	2,40	0,95	—
27d	59 000	63	3,39	2,14	0,88	—
28d	48 000	63	3,04	1,79	0,76	—
30a	35 500	63	2,62	1,60	0,74 (?)	—
30b	20 500	63	1,99	1,13	0,55	—
26e	69 000	99	3,65	2,33	—	—
27e	58 000	99	3,34	2,26 (?)	—	—
28e	47 000	99	3,00	1,82	0,82	—
30c	34 000	99	2,55	1,46	0,66	—
30d	23 000	99	2,11	1,10	0,52	—
26f	68 500	148	3,64	2,30	—	—
27f	60 000	148	3,40	2,23	—	—
28f	49 000	148	3,07	1,76	0,77	—
30e	34 500	148	2,58	1,58	0,67	—
30f	21 500	148	2,05	1,16	0,55	—

Diese Beeinflussung des Dopplereffekts ist immer noch erklärbar durch die Mengen Sauerstoff oder Stickstoff, die wegen der nicht vollkommenen Trennung in den Entladungsraum dringen. Aufnahmen, bei denen Sauerstoff oder Stickstoff dem Wasserstoff im Entladungsraum zugesetzt wurde[1]), während zur Leuchterregung Wasserstoff diente, machen diese Erklärung wahrscheinlich.

1) Vgl. § 7.

Möglicherweise besteht auch ein geringer Einfluß des Sauerstoffs oder Stickstoffs im Beobachtungsraum, da nach Versuchen von Rüchardt die Abhängigkeit von der Geschwindigkeit des Verhältnisses der positiven zu den neutralen Wasserstoffatomen von dem die Umladung bewirkenden Gase beeinflußt wird. Allerdings ist die Wirkung der fremden Gase im Entladungsraum viel größer.

Um die Genauigkeit der Ausmessung und Reproduktion des Dopplereffekts feststellen zu können, wurden 6 Aufnahmen unter gleichen Bedingungen gemacht. Versuchsbedingungen und Geschwindigkeiten sind in Tabelle V enthalten.

Tabelle V.

Wasserstoff in Sauerstoff.

Nummer	Spannung V in Volt	J Milliamp.	p_E $\cdot 10^{-3}$ mm	p_B $\cdot 10^{-3}$ mm	v_{max} $\cdot 10^8$ cm/sec	v_1 $\cdot 10^8$ cm/sec	v_2 $\cdot 10^8$ cm/sec	V_{max}
51a	69 000	1,3	29	6	2,45	0,71	1,68	31 000
b	69 000	1,3	29	6	2,42	0,74	1,68	30 500
c	69 000	1,3	29	6	2,45	0,76	1,65	31 000
d	69 000	1,3	29	6	2,49	0,79	1,68	32 500
e	69 000	1,3	29	6	2,43	0,74	1,68	30 500
f	69 000	1,3	29	6	2,48	0,79	1,72	32 000

Im Mittel ergeben sich hieraus folgende Werte:

V	$v_{max} \cdot 10^8$	$v_1 \cdot 10^8$	$v_2 \cdot 10^8$	V_{max}	$\frac{v_{max}}{v}$	$\frac{v_2}{v_1}$	$\frac{V_{max}}{V}$
69000	2,45	0,75	1,67	31200	0,67	2,21	0,45

Abgesehen von der Intensitätsverteilung ist kein wesentlicher Einfluß von Sauerstoff und Stickstoff hinter der Kathode auf den Dopplereffekt des Wasserstoffs festzustellen. In Fig. 4 ist das Verhältnis $v_{max} : v$, v_2/v und v_1/v in Abhängigkeit von v für die Aufnahmen der Tabellen I, III und IV angegeben. Man sieht sofort die befriedigende Übereinstimmung bei allen drei anregenden Gasen. Wie bei den Aufnahmen 20—24 beziehen sich die dargestellten Verhältnisse auf Mittelwerte, da sich kein Einfluß des Gasdrucks zeigt.

Das Verhältnis $v_2 : v_1$ ist für die Aufnahmen in Stickstoff in Fig. 3 als Funktion der Spannung angegeben. Es fällt größer als 2:1 aus. Auch diese Werte sind gemittelt.

Es ist zu bemerken, daß in allen Fällen das Verhältnis $v_1 : v$ mit der Spannung abnimmt, während das für die andern Verhältnisse nicht der Fall ist. Durch dieses Zurückbleiben des langsamen Maximums wird das Anwachsen des Verhältnisses $v_2 : v_1$ mit der Spannung verursacht. Dieses Zurückbleiben hängt wahrscheinlich damit zusammen, daß schnelle Moleküle im Kathodenfall relativ seltener vorkommen als schnelle Atome.

§ 4. Vergleich mit anderen Beobachtungen.

Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß die bisherigen Beobachtungen fast ausnahmslos eine Grenze des Dopplereffekts aufweisen. Der Vergleich wird sich also auf niedrige Spannungen beschränken müssen. Es fragt sich, wie weit die bei den eigenen Messungen gefundenen Streifen im Dopplereffekt identisch sind mit den bisher beobachteten.

Paschen[1]) gibt im Bereich von 500—1900 Volt die maximale Geschwindigkeit und die Geschwindigkeit des Intensitätsmaximums eines schnellen Streifens an, den er als Streifen I bezeichnet. Die gleichen Werte eines langsamen Streifens II gibt er von 1200 Volt an. Nach Paschen wird der Streifen II oberhalb 2000 Volt vorherrschend. Stark und Steubing[2]) erhalten bei 1200 Volt ebenfalls zwei Streifen, sie finden aber ab 3500 Volt ein noch schnelleres drittes Maximum, welches zwischen 6000—8000 Volt am besten an H_β beobachtbar ist. Wilsar findet keine solche Unterteilung des Dopplereffekts. In Fig. 5 sind die Verhältnisse $v_{max} : v$, v_2/v und v_1/v der eigenen Messungen als Funktion von v angegeben für einen Bereich von $v = 0{,}5$ bis $3{,}0 \times 10^8$ cm/sec^{-1} entsprechend einer Spannung von 1400—46000 Volt. Dazu sind die gleichen Verhältnisse der Streifen I und II von Paschen und Messungen von Wilsar[3]) entnommene Werte eingezeichnet. Der Vergleich dieser Kurven macht es wahrscheinlich, daß der Paschensche Streifen II identisch ist mit dem langsamen Maximum v_1

1) F. Paschen, Ann. d. Phys. **23**. S. 247. 1907.
2) J. Stark u. W. Steubing, Ann. d. Phys. **28**. S. 974. 1909.
3) H. Wilsar, Ann. d. Phys. **39**. S. 1251. 1912.

der eigenen Messungen. Der Streifen I von Paschen ist aber identisch mit dem schnellen Maximum v_2 der eigenen Messungen. Das mittlere Maximum v_1', welches allerdings immer schwach auftritt, findet kein Gegenstück bei Paschen, möglicherweise ist es identisch mit einem der drei von Stark beobachteten Maxima. Das starke Aufbiegen der Kurve $v_1 : v$ zu größeren Werten unterhalb 3000 Volt hängt wahrscheinlich damit zusammen, daß unterhalb dieser Spannung der schnelle Streifen, der hier nicht getrennt ist, intensiv wird, womit eine Verlagerung des Intensitätsmaximums zu relativ größeren Geschwindigkeiten verbunden ist. Auch das Intensitätsmaximum von Wilsar zeigt dieses Verhalten; bei ihm waren ebenfalls die beiden Streifen nicht getrennt.

Es ist schwer zu sagen, warum in den bisherigen Arbeiten ein weiteres Anwachsen des Dopplereffekts mit steigender Spannung nicht beobachtet wurde. Häufig lagen wesentlich andere Versuchsbedingungen vor.[1]) Aber wenn man auch von den Beobachtungen von Strasser, Paschen, Stark und Steubing, die ohne Durchströmung mit geschlossenem Rohr arbeiteten, absieht, bleibt immer noch der Widerspruch zu den Ergebnissen von Wilsar, Saxén und Vegard, deren Messungen unter ähnlichen Bedingungen ausgeführt sind wie die vorliegenden. Ein Unterschied besteht nur darin, daß in vorliegender Arbeit der Kanal länger und die Trennung besser ist und daß durch die Kathode hindurch abgepumpt wird. Eine weitere mögliche Abweichung liegt in der Ungenauigkeit der Spannungsmessung durch Funkenpotentiale. Jedenfalls beobachtet Wilsar nur den langsamen Dopplerstreifen v_1, wie aus Fig. 5 hervorgeht.

Der Einfluß der Stromquelle wurde schon mitgeteilt. Bei Gleichstrom ist das Verhältnis $v_{max} : v$ oberhalb 10000 Volt konstant gleich 0,675, während es bei Wechselstrom mit der Spannung zunimmt, bis es bei 70000 Volt diesen Betrag erreicht. Dieser Unterschied wurde mit der abweichenden Spannungsmessung bei Wechselstrom erklärt.

---

1) Bei H. Wilsar kann das Auftreten der Grenze dadurch vorgetäuscht sein, daß er ohne Kondensor arbeitete und die Lichtstärke des Spektrographen nicht ausnutzte.

Der Einfluß der Stromstärke bei Gleichstrom wurde bei einer Spannung von 2150 und 1450 Volt untersucht zwischen 20 und 80 Milliampère Stromstärke. Die Dopplergeschwindigkeiten werden etwas kleiner mit wachsender Stromstärke.

Es wurden keine merklichen Änderungen des Dopplereffekts bei Röhren von 35—75 mm Durchmesser gefunden.

In einem nachfolgenden Abschnitt[1]) wird mitgeteilt, in welcher Weise eine Verunreinigung des Wasserstoffs im Entladungsraum durch Sauerstoff oder Stickstoff wirkt.

§ 5. Vergleich der Dopplerkurve mit der Teilchenzahlkurve der elektromagnetischen Analyse.

Retschinsky[2]) vergleicht die Geschwindigkeitsverteilung des Dopplereffekts mit der auf elektromagnetischem Wege gefundenen Geschwindigkeitsverteilung der positiven Wasserstoffatome. Deren Energiekurve besitzt zwei Streifen, *b* und *c*, für die das Verhältnis $v_b : v = 0{,}82$ und $v_c : v = 0{,}6$ ist, wobei v_b und v_c die Geschwindigkeiten der Maxima der Energiekurve sind. In Fig. 5 sind diese beiden Bereiche eingezeichnet. Im Dopplereffekt sind keine Geschwindigkeiten vorhanden, die dem Streifen *b* entsprechen. Die gleiche Feststellung macht Retschinsky. Andererseits findet er in Übereinstimmung mit den vorliegenden Beobachtungen im Dopplereffekt einen langsamen Streifen *d* mit dem Wert $v_d : v = 0{,}25$, den die Energiekurve der positiven Wasserstoffatome nicht aufweist. Im Bereich des Streifens *c* finden auch Paschen und Stark und Steubing Dopplergeschwindigkeiten des Wasserstoffs. Retschinsky kann also keine Übereinstimmung zwischen Dopplereffekt und Energiekurve finden. Ebensowenig ist das auf Grund der vorliegenden Beobachtungen möglich. Obwohl die Umrechnung der auf photographischem Wege gewonnenen Energiekurve in Teilchenzahlkurve und die Umrechnung der Schwärzung in Intensität beim Dopplereffekt große Unsicherheiten enthält, liegt doch die genannte Abweichung weit außerhalb des möglichen Fehlers. Neuere Messungen der Teilchen-

1) Vgl. § 7.

2) T. Retschinsky, Ann. d. Phys. 50. S. 369. 1916.

zahlkurve der positiven Wasserstoffatome mit dem Thermoelement[1]) geben auch die kleinste Geschwindigkeit v_{min} an, die mit der Spannung wächst. Für diese liegt der Wert $v_{min} : v$ bei 0,3, also oberhalb des Bereiches *d*, dem der langsame Bereich des Dopplereffekts entspricht.

Gegenüber der Differenz in den Geschwindigkeitswerten zeigt sich eine merkliche Übereinstimmung in den Intensitätsverhältnissen. Zum Vergleich sind die Messungen von Döpel[2]) herangezogen. Die Werte von $J_2 : J_1$ (Tabelle VI), geben das

Tabelle VI.

Intensitätsverhältnis der Maxima.

Teilchenzahlkurve		Dopplerkurve		
Spannung V in Volt	$J_2 : J_1$	Nummer	Spannung V in Volt	$J_2 : J_1$
15 000	0,28	41c	31 500	0,33
28 000	0,49	41b	41 000	0,62
39 000	0,66	41a	50 000	0,61

Intensitätsverhältnis des schnellen Maximums zu dem langsamen an. Auch bei der Teilchenzahlkurve der positiven Wasserstoffatome wird mit der Spannung das schnelle Maximum relativ zum langsamen intensiver. Diesem Vorgang entspricht die bei Ablenkungsversuchen gemachte Beobachtung, daß mit steigender Spannung die Moleküle im Kanalstrahl relativ zu den Atomen weniger zahlreich sind.

Seitdem an homogenen Kanalstrahlen das Verhältnis der positiven zu den neutralen Wasserstoffatomen in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit gemessen worden ist, erkennen wir, daß notwendigerweise eine Abweichung zwischen Dopplereffekt und Teilchenzahlkurve der positiven Atome bestehen muß. Denn der Träger der Balmerlinien ist das neutrale Wasserstoffatom. Nach Messungen von Rüchardt nimmt dieses Verhältnis mit der Geschwindigkeit stark zu. Wenn man auch mit ihnen den Unterschied zwischen Dopplereffekt und positiver Teilchenzahl-

1) R. Döpel, Ann. d. Phys. 1924.
2) R. Döpel, Münchener Dissertation 1924.

kurve quantitativ genau nicht erklären kann, so deuten sie doch auf die festgestellte Abweichung hin, nämlich auf ein Überwiegen der neutralen Teilchen bei kleinen, der positiven Teilchen bei größeren Geschwindigkeiten.

Eine wenig genau beantwortbare Frage bleibt die Abhängigkeit der freien Weglänge der Leuchterregung von der Geschwindigkeit, und ob diese Abhängigkeit für verschiedene Linien einer Serie eine verschiedene ist. Die früheren Beobachtungen des Dopplereffekts des Wasserstoffs hatten zu der Ansicht geführt, daß von einer Grenzgeschwindigkeit an die freie Weglänge der Leuchterregung unendlich groß würde. Das jetzt beobachtete stetige Fortschreiten des Dopplerendes verträgt sich aber mit dieser Annahme nicht. Wenn überhaupt die freie Weglänge der Leuchterregung mit der Geschwindigkeit größer wird, dann kann diese Abhängigkeit nicht so groß sein, wie sie bisher mit Rücksicht auf die Grenze des Dopplereffekts angenommen werden mußte.

Interessant ist ein Vergleich der freien Weglänge der Leuchterregung mit der freien Weglänge L_2 der Umladung der neutralen Wasserstoffatome. Nach Rüchardt[1]) nimmt diese mit der Geschwindigkeit bei konstantem Druck sowohl in Wasserstoff als auch in Sauerstoff und Stickstoff etwas ab. Bei ein und demselben Druck ist sie in den beiden letzten Gasen kleiner als in Wasserstoff. Dem entspricht ein stärkeres Leuchten in bewegter Intensität der Balmerlinien, wenn zur Anregung statt Wasserstoff eins der beiden anderen Gase von gleichem Druck dient.

Die maximale Geschwindigkeit des Dopplereffekts ist kleiner als die der positiven Wasserstoffteilchen. Diese Differenz wird zum Teil durch die Abhängigkeit des Verhältnisses der positiven zu den neutralen Teilchen von der Geschwindigkeit erklärt, zum Teil findet sie eine Erklärung in der Tatsache, daß verschiedene Versuchsbedingungen eine verschieden starke Ausnutzung der außerdem durch Funkenpotentiale wenig zuverlässig gemessenen Spannung mit sich bringen. Auch bei kleinen Geschwindigkeiten besteht ein ähnlicher Unterschied,

---

1) E. Rüchardt, Ann. d. Phys. 71. S. 377. 1923.

indem nach Beobachtungen von Döpel[1]) die kleinste Geschwindigkeit der positiven Teilchenzahlkurve proportional der Wurzel aus der Spannung wächst und größer ist als die des langsamen Maximums im Dopplereffekt.

Nach der Wienschen Theorie[2]) wird eine Anzahl zum Leuchten einer Spektrallinie angeregter Atome durch Störungsstöße am Leuchten dieser Linie gehindert. Möglicherweise wird der Vergleich der positiven Teilchenzahlkurve mit der Dopplerkurve dadurch noch komplizierter gemacht, daß die freie Weglänge der Störung eine andere Funktion der Geschwindigkeit ist als die freie Weglänge der Leuchterregung.

§ 6. Die Geschwindigkeitsverteilung des Kanalstrahls.

Wenn man die beiden Maxima im Dopplereffekt Atomen zuordnet, die entweder als Molekül oder als Atom im Kathodenfall beschleunigt wurden, so müssen sich ihre Geschwindigkeiten wie $1:\sqrt{2}$ verhalten. Diese Erklärung fand Schwierigkeiten, da mitunter dieses Verhältnis größer, bis zu 1:2, gefunden wurde. Diese Erscheinung führte zu der Annahme der Bildung von Komplexen von Atom und Molekülen[3]); das dritte Maximum wurde in Zusammenhang mit dem von Thomson beobachteten H_3-Molekül gebracht.[4]) Oder man nahm an, daß Atome und Moleküle verschieden großen Reibungswiderständen im Kathodenfall unterworfen sein sollten.[5])

Die Annahme von allen möglichen e/m-Werten, bei der häufig mit noch nie beobachteten Ionenarten gerechnet wurde, ist allerdings reichlich willkürlich, auch kann man damit nicht die vollkommen kontinuierliche Geschwindigkeitsverteilung der Kanalstrahlen erklären. Um diesem Umstande gerecht zu werden, nehmen Gehrcke und Reichenheim[6]) an, daß

---

1) R. Döpel, Ann. d. Phys. 1924.
2) W. Wien, Ann. d. Phys. 70. S. 1. 1923.
3) F. Paschen, Ann. d. Phys. 23. S. 247. 1907.
4) J. Stark u. W. Steubing, 28. S. 974. 1909.
5) F. Paschen, Ann. d. Phys. 23. S. 247. 1907.
6) E. Gehrcke u. O. Reichenheim, Verh. d. Deutschen Phys. Ges. 1910.

die Zone der Ionisation im Kathodenfall nicht räumlich genau definiert und für Atome und Moleküle an verschiedenen Stellen liegt. So werden nur verschieden große Bruchteile des Kathodenfalles geladen durchlaufen.

Die Beobachtung eines Dopplereffekts im Pinsel[2]) erlaubt einen Einblick in die Vorgänge im Kathodenfall. Denn da die Balmerlinien vom neutralen Atom stammen, kann nur dann eine bewegte Dopplerkomponente im Pinsel zustande kommen, wenn im Kathodenfall Umladungen geladener Teilchen stattfinden. Über den Mechanismus von beschleunigten Atomen und Molekülen lagert sich also das statistische Gesetz der freien Weglängen der Umladung von geladenen und ungeladenen Teilchen, und bewirkt die beobachteten Abweichungen. Im allgemeinen durchläuft ein Kanalstrahlteilchen nur einen Teil des Kathodenfalles im geladenen Zustande. Auch ein Zerfall beschleunigter Moleküle in Atome findet bereits im Kathodenfall statt, denn dicht vor der Kathode beobachtet man bereits zwei Maxima[1]) im Dopplereffekt und ohne Zweifel hängt die Zahl der Maxima mit der Zahl von Ionenarten zusammen, die im Kathodenfall eine Beschleunigung erfahren.

Unter diesem Gesichtspunkte ist die Zuordnung eines bestimmten Bereiches im Dopplereffekt zu einer Ionengattung im Kathodenfall unnötig. Weiterhin weisen die Beobachtungen am Dopplereffekt der Balmerlinien bei Zusatz von Sauerstoff oder Stickstoff im Entladungsraum auf die Bedeutung der Umladungen im Kathodenfall hin.

Da das Verhältnis der Geschwindigkeiten der beiden Maxima mitunter auch bei der elektromagnetischen Analyse größer als $1:\sqrt{2}$ gefunden wird, kann man schließen, daß die freie Weglänge der Umladung der geladenen Wasserstoffmoleküle im Kathodenfall im Mittel kleiner ist als die der Atome.

Es läßt sich nicht angeben, ob die freien Weglängen der Umladung im Kathodenfall die gleichen oder andere sind, als wie sie hinter der Kathode gemessen wurden. W. Wien fand allerdings, daß die Umladungsverhältnisse nicht beeinflußt

---

1) Vgl. § 8.

wurden, wenn ein Kanalstrahl hinter der Kathode durch die Raumladung eines thermischen Elektronenstroms oder durch eine intensive Glimmentladung ging. Überhaupt ist die räumliche Elektronendichte viel zu gering, als daß man einen Einfluß erwarten könnte.

Beobachtungen des Dopplereffekts der Balmerlinien bei Zusatz eines fremden Gases im Entladungsraum, das Auftreten sehr langsamer rücklaufender Kanalstrahlen bei Doppleraufnahmen im Pinsel und schließlich die veränderliche Breite des Minimums zwischen bewegter und ruhender Intensität machen es wahrscheinlich, daß die kleinste Geschwindigkeit im gewöhnlichen Dopplereffekt keine Anregungsfrage ist, sondern daß langsamere neutrale Atome nicht vorhanden sind. Bei den Messungen von Döpel an der Teilchenzahlkurve der positiven Wasserstoffatome sind unterhalb einer mit der Spannung wachsenden Minimalgeschwindigkeit keine positiven Teilchen vorhanden und genau so wächst die kleinste Geschwindigkeit im Dopplereffekt der Funkenlinien des Sauerstoffs und Stickstoffs proportional der Wurzel aus der Entladungsspannung.

§ 7. Zusatz von Sauerstoff und Stickstoff im Entladungsraum.

Der Zusatz des fremden Gases erfolgte durch eine selbständige Kapillare, das Mischungsverhältnis wurde durch Messung der Partialdrucke festgestellt. Zur Leuchterregung hinter der Kathode diente das infolge nicht vollkommener Trennung übertretende Gasgemisch, beobachtet wurde wie sonst.

Die Beobachtung Strassers[1], daß bei Zusatz von Stickstoff die Geschwindigkeit des Dopplereffekts klein wird und das Minimum zwischen ruhender und bewegter Intensität verschwindet, konnte nicht bestätigt werden. Die Daten der Aufnahmen mit Stickstoffzusatz sind Tabelle VII zu entnehmen. Es bleibt der gesamte Geschwindigkeitsbereich wie bei reinem Wasserstoff erhalten, die großen Geschwindigkeiten treten stärker hervor. Die Intensitätsverteilung wird sehr gleichmäßig, das Minimum zwischen bewegter und ruhender Intensität bleibt unverändert erhalten, das Minimum zwischen den beiden Maxima ist kaum mehr wahrnehmbar.

---

1) B. Strasser, Ann. d. Phys. 31. S. 890. 1910.

Tabelle VII.

Zusatz von Sauerstoff und Stickstoff im Entladungsraum.

Nr.	Gas	Spannung V in Volt	Mischungsverhältnis H:O oder H:N	p_B $\cdot 10^{-3}$ m/m	v_{max} $\cdot 10^{-8}$ cm/sec	v_1 $\cdot 10^{-8}$ cm/sec	v_{in} $\cdot 10^{-8}$ cm/sec
62a	H in O	15 000	7,5:1	50	1,19	0,34	0,07
62c	H in H	13 000	—	6	1,14	0,54	0,21
63a	H + O	14 000	3:1	3	1,00	0,32	0,15
62b	in	14 000	11:10	6	0,93	0,26	0,12
63b	H + O	14 500	1:2,6	1,5	0,51	0,33	0,12
64d	H in N	14 500	13:1	24	1,19	0,48	0,14
64b	H in H	14 000	—	5	1,10	0,53	0,19
64e	H+N in	15 000	11:13	4	1,25	—	0,22
64c	H + N	18 000	1:5	3	1,27	—	—

Bei Zusatz von Sauerstoff, Tabelle VII, werden die Geschwindigkeiten des Dopplereffekts klein, so daß er fast so schmal wird wie die ruhende Linie. Bei geringem Sauerstoffzusatz sind schwach auch die größeren Geschwindigkeiten erhalten, diese verschwinden aber in dem Maße, wie der Sauerstoffzusatz wächst, in Aufnahme 63b, Tabelle VII, sind sie nicht mehr vorhanden. Das Minimum zwischen ruhender und bewegter Intensität bleibt erhalten, ist aber schmaler als bei reinem Wasserstoff.

An derselben Aufnahme 63b wurde der Dopplereffekt der Sauerstoff-Funkenlinie 4662,1 ausgemessen. Innerhalb der Fehlergrenzen ist dieser Dopplereffekt gleich dem von H_β. Während die Geschwindigkeiten von H_β klein werden, treten in der O-Linie nur die größeren Geschwindigkeiten auf. Diese Gleichheit legt die Vermutung nahe, daß Wasserstoff und Sauerstoff als gemeinsames Komplex im Kathodenfall beschleunigt wurden. Ein Komplex H_2O müßte wenigstens zwei Ladungen haben.

Die Wirkung dieser beiden Gase als Zusatz zum Wasserstoff im Entladungsraum macht es wahrscheinlich, daß der Einfluß, den sie hinter der Kathode als zum Leuchten anregende Atmosphäre ausübten, hauptsächlich durch die infolge nicht vollkommener Trennung in den Entladungsraum dringende

Verunreinigung veranlaßt wurde. Der Dopplereffekt der Balmerlinien ist also annähernd derselbe sowohl bei Anregung durch Wasserstoff als auch durch Sauerstoff und Stickstoff. Da nach Messungen von Rüchardt das Verhältnis der positiven zu den neutralen Wasserstoffatomen bis auf einen konstanten Faktor in allen drei Gasen ungefähr dieselbe Geschwindigkeitsabhängigkeit besitzt, bedeutet diese Übereinstimmung, daß das gleiche von der freien Weglänge der Leuchterregung in diesen drei Gasen gilt.

§ 8. Der Dopplereffekt im Pinsel.

Der Dopplereffekt im Pinsel wurde im vorliegenden Falle an den gleichen Entladungsröhren aufgenommen, mit denen die übrigen Doppleraufnahmen gemacht sind. Der Pinsel wurde in einem Winkel von 45° in verschiedenen Entfernungen von der Kathode anvisiert und mittels Kondensor auf dem Spalt des Spektrographen abgebildet. Beobachtet wurde H_β. Der Spektrograph hatte eine Dispersion von:

27,75 Å.-E. pro Millimeter bei H_β,
15,85 „ „ „ „ H_γ,
12,15 „ „ „ „ H_δ.

Die bis zum Ort der Aufnahme durchlaufene Potentialdifferenz wurde mit Hilfe des Lo Surdo-Effekts berechnet.[1]) Dieser wurde in der Weise aufgenommen, daß der Kondensor ein Bild des Pinsels des senkrecht stehenden Rohres auf dem dazu parallelen Spalt erzeugte. Ausgemessen wurden H_γ und H_δ. Das Integral: $V = \int_0^a \mathfrak{E}\, dx$ wurde mit dem Planimeter ausgerechnet, es liefert die Potentialdifferenz zwischen der Kathode und einem Punkt im Pinsel. Die durchlaufene Potentialdifferenz ergibt sich als als Differenz aus dem Kathodenfall und obiger Potentialdifferenz. Der Kathodenfall wurde dabei zu 80 Proz. der Entladungsspannung angenommen.

In Übereinstimmung mit Strasser[2]) wird der Dopplereffekt in größerer Entfernung von der Kathode sehr klein, auch ist das Minimum zwischen ruhender und bewegter

1) E. Brose, Ann. d. Phys. 58. S. 731. 1919.
2) B. Strasser, Ann. d. Phys. 31. S. 890. 1910.

Intensität immer vorhanden. Die ruhende Intensität im Pinsel ist relativ zum Dopplereffekt stärker als hinter der Kathode, dieser aber anscheinend ebenso intensiv wie hinter der Kathode. Unmittelbar vor der Kathode sind bei einer Spannung von 33000 und 47000 Volt die bekannten zwei Maxima vorhanden, hier hat auch die Maximalgeschwindigkeit schon ihren vollen Wert erreicht, den sie auch hinter der Kathode besitzt. Trotzdem ist die Dopplerkurve an der Kathode nicht identisch mit der hinter ihr unter gleichen Bedingungen aufgenommenen, an der Kathode sind die größeren Geschwindigkeiten verhältnismäßig viel weniger intensiv vorhanden, was seinen Ausdruck darin findet, daß die Geschwindigkeiten der Intensitätsmaxima noch nicht ihren vollen Wert erreicht haben. Wahrscheinlich befindet sich der Kanalstrahl an der Kathode noch nicht im Gleichgewicht wie in größerer Entfernung hinter ihr. Bei einigen Aufnahmen war rücklaufende bewegte Intensität von sehr kleiner Geschwindigkeit vorhanden. In verschiedenen Entfernungen von der Kathode entsprach die Maximalgeschwindigkeit in guter Übereinstimmung mit den Beobachtungen hinter der Kathode der durchlaufenen Potentialdifferenz.

Diese Beobachtungen wurden mit Gleichstrom bei 16000 und 33000 Volt, mit Wechselstrom bei 47000 Volt aufgenommen. Merkliche Unterschiede zeigten sich nicht. Hier und bei den Aufnahmen des Lo Surdo-Effekts hatte das Rohr einen Durchmesser von 38 mm. Dieser wurde mit Gleichstrom bei 33000 Volt aufgenommen und lieferte als größte Feldstärke 14000 Volt/cm in 2,5 mm Abstand von der Kathode. Eine Aufnahme mit Wechselstrom bei 47000 Volt gab genau so scharfe Komponenten der Aufspaltung und eine maximale Feldstärke von 17500 Volt/cm in derselben Entfernung. Solche Aufnahmen mit Wechselstrom wurden mit dem gleichen Ergebnis mehrere gemacht; auch bei Betrieb mit einem Induktor besteht also im Kathodenfall ein stationäres elektrisches Feld.

§ 9. Der Dopplereffekt an den Funkenlinien des Sauerstoffs und Stickstoffs.

W. Wien[1]) hat nachgewiesen, daß der Träger der Funkenlinien des Sauerstoffs und Stickstoffs geladen ist. Dieser Um-

1) W. Wien, Ann. d. Phys. 69. S. 825. 1922.

stand liefert dem Vergleich zwischen Dopplereffekt und den Ergebnissen der elektromagnetischen Analyse wesentlich günstigere Bedingungen als sie beim Wasserstoff vorlagen, denn in diesem Falle ist die Geschwindigkeitsverteilung des Trägers des Spektrums elektromagnetisch direkt meßbar. Zwar ist die Zahl der Ladungen nicht gemessen, aber wegen der großen Intensität der Funkenlinien muß man in Übereinstimmung mit Forderungen der Theorie den Träger im einfach positiv geladenen Atom vermuten, welches bei Ablenkungsversuchen auch sehr intensiv vorhanden ist. Bis auf eine etwaige Abhängigkeit der freien Weglänge der Leuchterregung von der Geschwindigkeit wird man also erwarten können, daß der Dopplereffekt der Funkenlinien dieser Gase mit der Teilchenzahlkurve des einfach positiv geladenen Atoms übereinstimmt.

Retschinsky[1]) stellt einen Vergleich zwischen Dopplereffekt dieser Funkenlinien an und findet ähnliche Bereiche wie bei Wasserstoff. Hier sind auch die bisherigen Messungen angegeben.

Auffallend an diesen Linien ist es, daß ihr Dopplereffekt verhältnismäßig viel größere Geschwindigkeiten zeigt als der der Balmerlinien. Außerdem ist bei ihnen das Minimum zwischen ruhender und bewegter Intensität breiter als beim Wasserstoff und wird mit steigender Spannung immer breiter. Dieses Verhalten erinnert an die Teilchenzahlkurve der positiven Wasserstoffatome. Auch diese Analogie deutet darauf hin, daß der Träger der Funkenlinien geladen ist.

Dopplereffekt des Stickstoffs.

Bei den vorliegenden Messungen wurde der Dopplereffekt an der Funkenlinie 4530,3 beobachtet. Zur Aufnahme dienten dieselben Röhren wie sie beim Wasserstoff verwendet wurden. Den Strom lieferte ein Induktorium. Der Stickstoff wurde einer Bombe entnommen und über Phosphorpentoxyd getrocknet. Die Dispersion des Spektrographen betrug bei der genannten Linie 19,35 Å.-E. pro mm. Im Bereich von 5000 bis 4400 Å.-E. zeigten folgende Linien Dopplereffekt:

5005,7	4643,4	4601,3	4432,0
5002,7	4630,9	4530,3	

1) T. Retschinsky, Ann. d. Phys. 50. S. 369. 1916.

Tabelle VIII.

Stickstoff in Stickstoff. Funkenlinie N 4530,3.

Nr.	Spannung V in Volt	J Milliamp.	p_E $\cdot 10^{-8}$ m/m	p_B $\cdot 10^{-8}$ m/m	v_{max} $\cdot 10^8$ cm/sec	v_{min} $\cdot 10^8$ cm/sec	v_1 $\cdot 10^8$ cm/sec	v_2 $\cdot 10^8$ cm/sec	$v_2 : v_1$	V_{max}
75b	64 000	1,2	5,2	24	0,73	0,30	0,45	0,66	1,46	38 000
73c	58 000	1	5,5	23	0,68	0,26	0,45	0,58	1,30	33 600
73d	48 000	1	7,0	22	0,64	0,23	0,38	—	—	29 700
75a	37 000	1,2	9,0	24	0,58	0,21	0,35	0,53	1,50	24 000

Die Versuchsbedingungen der ausgewerteten Aufnahmen sind Tabelle VIII zu entnehmen, im Raum hinter der Kathode befand sich Stickstoff. In einem Spannungsbereich von 37000 bis 64000 Volt wurden zwei Schwärzungsmaxima beobachtet, von denen das langsamere das intensivere ist. Ihre Geschwindigkeiten verhalten sich genähert wie $1 : \sqrt{2}$. Die Schwärzungskurven dieser Aufnahmen sind in Fig. 6 wiedergegeben, sie wurden mit dem Hartmannschen Photometer ausgemessen. In Tab. VIII liegt der aus dem maximalen Dopplereffekt berechneten Spannung V_{max} ein einfach geladenes Stickstoffatom zugrunde. Diese Spannung bleibt immer kleiner als die Entladungsspannung V; die Annahme mehrfach geladener Atome ist nicht nötig.

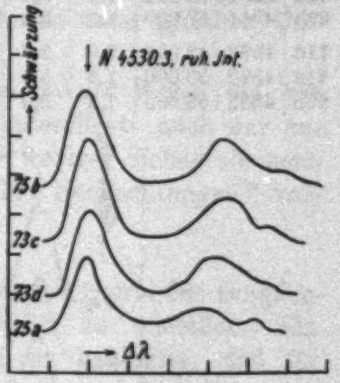


Fig. 6.

Diese Ergebnisse stimmen vollkommen mit den Messungen von Vegard[1]) überein. Das Minimum zwischen ruhender und bewegter Intensität wird mit wachsender Spannung breiter und ist nicht ganz schwärzungsfrei. Die Übereinstimmung mit der Teilchenzahlkurve des einfach positiv geladenen Atoms ist befriedigend.

Dopplereffekt des Sauerstoffs.

Die Beobachtungen an den Funkenlinien des Sauerstoffs wurden mit derselben Versuchsanordnung ausgeführt. Außer

1) L. Vegard, Ann. d. Phys. 41. S. 625. 1913.

an den bereits bekannten Funkenlinien wurde an mehreren anderen ein Dopplereffekt gleicher Art festgestellt. Ausgemessen wurden die Funkenlinien 4591,6 und 4253,76, bei denen die Dispersion des Spektrographen 20,6 bzw. 14,3 Å.-E. pro mm betrug. Die Versuchsbedingungen dieser Aufnahmen sind in Tabelle IX angegeben, die Anregung zum Leuchten erfolgte durch Sauerstoff.

Tabelle IX.

Sauerstoff in Sauerstoff. Funkenlinien.

Nr.	Linie	V in Volt	J Milliamp.	p_E $\cdot 10^{-3}$ m/m	p_B $\cdot 10^{-3}$ m/m	v_{max} $\cdot 10^5$ cm/sec	v_{min} $\cdot 10^5$ cm/sec	v_1 $\cdot 10^5$ cm/sec	v_2 $\cdot 10^5$ cm/sec	$v_2 : v_1$	V_{max}
64a	4254	21 000	1,5	8,6	32	0,48	0,15	0,30	—	—	19 200
71d	4254	42 000	3,0	5,7	0,5	0,60	—	0,39	0,53	1,36	30 000
71a	4254	50 000	1,3	5,4	0,5	0,68	0,27	0,43	0,60	1,40	38 500
69b	4254	58 000	1,3	5,0	6,5	0,77	0,30	0,47	0,65	1,38	50 000
71d	4592	42 000	3,0	5,7	0,5	0,63	—	0,36	—	—	33 000
71a	4592	50 000	1,3	5,4	0,5	0,74	—	0,42	—	—	45 000
69b	4592	58 000	1,3	5,0	6,5	0,83	—	0,45	—	—	57 500

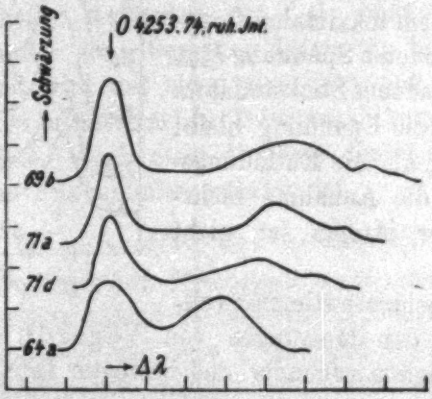


Fig. 7.

Der Verlauf des Dopplereffekts ist ähnlich dem der Funkenlinien des Stickstoffs. In Fig. 7 sind die Schwärzungskurven der Linie 4254 angegeben. Bei der Linie 4592 überlagert sich der Dopplereffekt der Linie 4596,8, hier ist auch das schnelle Maximum nur undeutlich ausgeprägt. Das Minimum zwischen ruhender und bewegter Intensität ist breit und wächst

mit der Spannung. Da die Linie 4254 sehr viel schwächer ist als die andere, fällt ihre Maximalgeschwindigkeit kleiner aus als bei jener. Die Maximalgeschwindigkeit ist immer kleiner als die der vollen Entladungsspannung entsprechende Geschwindigkeit, die mit einer Ladung berechnet wird; bei der intensiven Linie 4592 nähert sie sich diesem Werte stark. Die Geschwindigkeiten der beiden Schwärzungsmaxima verhalten sich annähernd wie $1:\sqrt{2}$.

Die Übereinstimmung mit den Bereichen von Retschinsky ist gut. Sehr wahrscheinlich ist daher der Träger der Funkenlinien des Sauerstoffs das einfach positiv geladene Sauerstoffatom.

Bei Zusatz von Wasserstoff zum Sauerstoff im Entladungsraum treten im Dopplereffekt der Funkenlinien die großen Geschwindigkeiten relativ viel stärker hervor, ohne daß aber der absolute Betrag der Maximalgeschwindigkeit wesentlich geändert wird. Hier sei auf die Veränderung hingewiesen, welche der Dopplereffekt der Balmerlinien unter gleichen Umständen erfährt.

Bei beiden Gasen zeigt sich in keiner Weise die von Wilsar beobachtete Grenze des Dopplereffekts auch nur angedeutet. Deren Existenz war auch weniger sicher als beim Wasserstoff da verschiedene gegenteilige Beobachtungen[1]) vorlagen.

Es ist häufig versucht worden, aus der Größe des Dopplereffekts auf den Träger von Spektrallinien zu schließen. Ein solches Verfahren ist schon dadurch ein bedingtes, daß für die Geschwindigkeit eines Kanalstrahlteilchens vor allem sein Ladungszustand im Kathodenfall maßgebend ist, während bis zur Stelle der Beobachtung unkontrollierbare Umladungen stattfinden können. Umgekehrt lag der Versuch nahe, auf die Ionenarten im Kathodenfall zu schließen. Bei diesen Versuchen spielte eine große Rolle die Vorstellung, daß bei den Funkenlinien analoge Verhältnisse vorliegen müßten wie bei den Balmerlinien. So kamen die vielfachen Annahmen zwei- und dreifach geladener Sauerstoff- oder Stickstoffatome als im Kathodenfall beschleunigte Ionen oder als Träger der Funkenlinien zustande.

---

1) L. Vegard, Ann. d. Phys. 41. S. 625. 1913.

Aber nach dem heutigen Stande der Dinge wissen wir, daß ein großer Unterschied vorhanden ist zwischen dem Dopplereffekt der Balmerlinien und dem der Funkenlinien, indem erstere vom neutralen, letztere vom geladenen Atom herrühren. Wilsar[1]), der besonders große Geschwindigkeiten im Dopplereffekt der Funkenlinien beobachtet, kommt für seine größten Dopplergeschwindigkeiten, die einen verhältnismäßig kleinen und wenig intensiven Bereich ausmachen, vollkommen mit der Beschleunigung zweifach geladener Atome aus.

Wenn wir auch die Verhältnisse im Kathodenfall nicht kennen, so ist es andrerseits auch nicht berechtigt, alle möglichen Arten von nicht nachgewiesenen Ionen anzunehmen. Nach den obenstehenden Feststellungen erfordern die Beobachtungen des Dopplereffekts der Funkenlinien des Sauerstoffs und des Stickstoffs nur die Existenz von einfach geladenen Atomen und Molekülen und von zweifach geladenen Atomen in geringerer Anzahl. Diese drei Ionenarten sind auch nachgewiesen; von den beiden Atomionen ist das einfach geladene weitaus am intensivsten vorhanden. Das zweifach geladene Atom scheint nicht immer aufzutreten und ist von J. J. Thomson[2]) und Aston[3]) beobachtet worden. Es ist natürlich wahrscheinlich, daß ebenso wie beim Wasserstoff die Umladungen im Kathodenfall eine große Rolle spielen.

Nach allem diesen liegt es sehr nahe, das einfach positiv geladene Atom für den Träger der Funkenlinien des Sauerstoffs und des Stickstoffs zu erklären.

Über eine etwaige Abhängigkeit der freien Weglänge der Leuchterregung dieser Träger von der Geschwindigkeit läßt sich nichts sagen, da die bisherigen elektromagnetischen Messungen keinen Vergleich der Intensitäten erlauben. Für eine solche Untersuchung liegen die Verhältnisse hier besonders günstig, da die Geschwindigkeitsverteilung des Trägers elektromagnetisch direkt meßbar ist.

Die verhältnismäßig geringen Geschwindigkeiten im Dopplereffekt der Balmerlinien haben ihren Grund darin, daß der

---

1) H. Wilsar, Ann. d. Phys. 39. S. 1251. 1912.
2) J. J. Thomson, Phil. Mag. (6) 24. S. 209. 1912.
3) F. W. Aston, Phil. Mag. 39. S. 618. 1920.

Träger ungeladen ist. Nun haben die Bogenlinien des Stickstoffs und die Serienlinien des Sauerstoffs einen kleineren Dopplereffekt als die Funkenlinien. In Analogie zum Wasserstoff wird man also schließen, daß ihr Träger das neutrale Atom ist. In der Tat entspricht das den Forderungen der Theorie und ist durch Beobachtungen von W. Wien[1]) nachgewiesen. Die damit gemachte Annahme, daß das Verhältnis zwischen positiven und neutralen Teilchen sich ähnlich verhält wie beim Wasserstoff, ist berechtigt, da auch sonst viele Analogien zwischen den Kanalstrahlen des Wasserstoffs, Sauerstoffs und Stickstoffs bestehen.

Zusammenfassung.

1. Der Dopplereffekt des Wasserstoffs wird an H_β im Bereich von 1400 bis 70000 Volt untersucht. Eine Grenze des Dopplereffekts wird nicht gefunden. Die maximale Geschwindigkeit des Dopplereffekts wächst bei höheren Spannungen proportional der Wurzel aus der Entladungsspannung.

2. Die Geschwindigkeiten der Schwärzungsmaxima verhalten sich oberhalb 40000 Volt nicht wie $\sqrt{2}:1$, sondern dieses Verhältnis ist größer als $2:1$ und wächst mit der Spannung.

3. Der Dopplereffekt von H_β ist bei Anregung durch Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff annähernd identisch. Beeinflussungen werden durch Verunreinigung des Wasserstoffs im Entladungsraum infolge nicht vollkommener Trennung der Gase erklärt.

4. Es wird der Einfluß einer Sauerstoff- und einer Stickstoffbeimengung im Entladungsraum untersucht. Bei Zusatz von Sauerstoff wird der Dopplereffekt des Wasserstoffs relativ klein und homogen; bei Zusatz von Stickstoff bleibt der ganze Geschwindigkeitsbereich wie bei reinem Wasserstoff erhalten.

5. Der Einfluß von Stromstärke, Stromart und Röhrenform wird unwesentlich gefunden.

6. Die Differenz zwischen Dopplereffekt der Balmerlinien und der Teilchenzahlkurve der positiven Wasserstoffatome der elektromagnetischen Analyse wird als notwendig erkannt, weil

---

1) W. Wien, Ann. d. Phys. 69. S. 325. 1922.

der Träger der Balmerlinien ungeladen ist und das Verhältnis der positiven zu den neutralen Atomen des Wasserstoffs stark von der Geschwindigkeit abhängt.

7. Die freie Weglänge der Leuchterregung der neutralen Wasserstoffatome besitzt nicht die starke Geschwindigkeitsabhängigkeit, auf welche frühere Beobachtungen einer Dopplergrenze hinweisen. Sie wird mit der freien Weglänge der Umladung der neutralen Wasserstoffatome verglichen.

8. Der Dopplereffekt von H_β wird im Pinsel in mehreren Abständen von der Kathode untersucht und die durchlaufene Potentialdifferenz durch den Lo Surdo-Effekt gemessen. Die Maximalgeschwindigkeit des Dopplereffekts entspricht an jeder Stelle der durchlaufenen Potentialdifferenz in derselben Weise wie hinter der Kathode. An der Kathode ist die Geschwindigkeitsverteilung des Dopplereffekts nicht identisch mit der in größerer Entfernung hinter ihr gemessenen, da sich der Kanalstrahl noch nicht im Gleichgewicht befindet.

9. Die kleinste Geschwindigkeit im gewöhnlichen Dopplereffekt ist nicht durch Anregungsverhältnisse bedingt.

10. Es wird auf die Bedeutung der Umladungsvorgänge im Kathodenfall für die Geschwindigkeitsverteilung des Kanalstrahls hingewiesen.

11. Der Dopplereffekt der Funkenlinien des Sauerstoffs und des Stickstoffs ist annähernd identisch mit der Teilchenzahlkurve der einfach geladenen Atome O^+ bzw. N^+. Er besitzt zwei Schwärzungsmaxima, deren Geschwindigkeiten sich wie $\sqrt{2}:1$ verhalten. Die Minimalgeschwindigkeit, die Geschwindigkeiten der beiden Maxima und die maximale Geschwindigkeit wachsen proportional der Wurzel aus der Spannung. Wegen der vorhandenen Identität wird auf die einfach positiv geladenen Sauerstoff- bzw. Stickstoffatome als Träger der Funkenlinien geschlossen.

12. Die größten Geschwindigkeiten im Dopplereffekt der Sauerstoff-Funkenlinie 4591,6 deuten auf die Existenz von zweifach geladenen Sauerstoffatomen im Kathodenfall hin.

13. Der Unterschied zwischen dem Dopplereffekt der Funkenlinien des Sauerstoffs und des Stickstoffs einerseits und dem der Balmerlinien andrerseits wird dadurch erklärt, daß

der Träger der Funkenlinien geladen ist, während die Balmerlinien vom neutralen Wasserstoffatom herrühren.

14. In Analogie zum Dopplereffekt der Balmerlinien wird der Träger der Bogenlinien des Stickstoffs und der Serienlinien des Sauerstoffs im neutralen Atom vermutet, was mit Beobachtungen von W. Wien übereinstimmt.

Vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität München ausgeführt. Herrn Geheimrat Prof. Dr. W. Wien möchte ich an dieser Stelle für Anregung zu dieser Arbeit und deren Förderung meinen wärmsten Dank sagen. Desgleichen danke ich Herrn Dr. E. Rüchardt für das Interesse, das er dieser Arbeit entgegengebracht hat.

München, Physikal. Institut der Universität.

(Eingegangen 11. April 1924.)

5. *Zur Veröffentlichung des Hrn. W. Kast: „Anisotropie der flüssigen Kristalle bezüglich ihrer Dielektrizitätskonstanten und ihrer elektrischen Leitfähigkeit“*[1]*;*

von Mieczyslaw Jeżewski.

Unabhängig von obiger Arbeit des Hrn. Kast, welche im Juni 1923 an die Redaktion der Annalen eingesandt und im Heft 1/2 1924 veröffentlicht wurde, habe ich im Frühjahr 1923 im Physikalischen Institut der Universität Krakau Untersuchungen über den Einfluß des magnetischen Feldes auf die Dielektrizitätskonstante der flüssigen Kristalle mit ähnlichem Ergebnisse durchgeführt. Meine Arbeit wurde in der Sitzung der Polnischen Physikalischen Gesellschaft in Krakau am 20. Juni 1923 referiert und am 2. Juli 1923 der Polnischen Akademie der Wissenschaften vorgelegt und dieselbe ist im Anzeiger der Polnischen Akademie der Wissenschaften[2]), sowie im Journal de Physique et le Radium[3]) abgedruckt.

1) W. Kast, Ann. d. Phys. 73. S. 145. 1924.

2) Bull. de l'Académie Polonaise des Sc. et d. L. Cl. de Sc. Mat. et Nat. Série A. S. 43. 1923.

3) Influence du champ magnétique sur les constantes diélectriques des cristaux liquides. Le Journal de Physique et le Radium 5. S. 59. 1924.

(Eingegangen 3. Juni 1924.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Verlangen Sie unsere Ausbildungsbroschüre!

SIEMENS & HALSKE

Wenn erwerbsstadt bei Siemens

Inhalt.

Seite

1. Rudolf Tomaschek. Über die Phosphoreszenzeigenschaften der seltenen Erden in Erdalkalisulphosphoren. I 109
2. Sven Holgersson und Ernst Sjöström. Experimentelle Untersuchungen über die Gitterstruktur einiger Metallegierungen 143
3. L. A. Sommer. Über das Funkenspektrum des Cäsiums . . 169
4. M. v. Laue und Nikhilranjan Sen. Über die Berechnung der Potentialhöhe in den von glühenden Metallen ausgesandten Ionen und Elektronengasen 183
5. B. Walter. Beugungsfiguren an Spaltenaufnahmen mit Röntgenstrahlen (2. Mitteilung). Hierzu Tafel I 189
6. M. La Rosa. Das ballistische Prinzip in der Fortpflanzung des Lichtes und einige neuere Untersuchungen von Hrn. Rudolph Tomaschek 195
7. Hanns Jung. Über elektrodenlose Ringentladung 201
8. G. Tammann. Über die Atomverteilung in Mischkristallreihen 213

Die Redaktion der Annalen wird von den unterzeichneten Herren besorgt. Den geschäftlichen Teil hat Herr Geh. Hofrat Prof. W. Wien übernommen, an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse ist: München, Leopoldstraße 91.

Es wird gebeten, die Manuskripte druckfertig einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekannt gegeben werden.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 Sonderabdrücke jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung der ersten Korrekturbogen an die Druckerei auf dessen linker Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Anderweitiger Abdruck der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Die Zeichnungen sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in den Manuskripten selbst einzuzeichnen). Da die Figuren fertig möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Bitten sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuskriptes [illegible] und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik“ üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, des Ortes, Bandes und Jahrganges anzubringen.

1924. № 18.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 75.

1. *Über die Phosphoreszenzeigenschaften der seltenen Erden in Erdalkaliphosphoren. I;* von *Rudolf Tomaschek.*

[Aus dem Radiologischen Institut der Universität Heidelberg.][1])

Während die mit dem Aufspeicherungsmechanismus zusammenhängenden Erscheinungen der Phosphore bereits in umfangreicher Weise untersucht und geklärt sind, ist über die mit der Emission zusammenhängenden Eigentümlichkeiten bis jetzt noch relativ wenig bekannt. In ersterer Hinsicht sind namentlich durch die Arbeiten Hrn. Lenards über Ausleuchtung und Tilgung[2]) diese Vorgänge sogar quantitativ faßbar geworden und die daselbst entwickelten Anschauungen haben weitgehende experimentelle Bestätigung gefunden.[3]) Andererseits hat die Erkenntnis des Einflusses der Dielektrizitätskonstante[4]) zur Aufstellung serienmäßiger Beziehungen geführt, welche für eine quantitative Deutung des Aufspeicherungsvorgangs von Bedeutung zu werden versprechen und schließlich hat das Studium des lichtelektrischen Effektes[5]) und des Einflusses elektrischer Felder[6]) zu einer weitgehenden Auf-

1) Erster Teil der Heidelberger Habilitationsschrift. Bei der Ausführung vorliegender Arbeit stand mir eine Unterstützung von seiten der Gesellschaft zur Förderung Deutscher Wissenschaft, Kunst und Literatur in Böhmen zur Verfügung, wofür ich auch an dieser Stelle meinen Dank ausdrücken möchte.

2) P. Lenard, Sitzungsber. Heidelberger Akad. 1917 u. 1918.

3) Vgl. auch E. Rupp, Ann. d. Phys. 72. S. 81. 1923.

4) P. Lenard, Ann. d. Phys. 31. S. 641. 1910; F. Schmidt, Ann. d. Phys. 64. S. 713. 1921.

5) P. Lenard u. S. Saeland, Ann. d. Phys. 28. S. 476. 1908; K. Göggel, Ann. d. Phys. 67. S. 301. 1922. (Die Ergebnisse letzterer Arbeit über den Zusammenhang zwischen lichtelektrischem Effekt und Erregungsverteilung, sind bereits 1915, Elster-Geitelfestschrift S. 687 mitgeteilt.)

6) F. Schmidt, Ann. d. Phys. 44. S. 329. 1914; 70. S. 161. 1923; B. Gudden u. R. Pohl, Zeitschr. f. Physik 2 u. 3. 1920; E. Rupp, Ann. d. Phys. 70. S. 391. 1923; 73. S. 127. 1923.

klärung über die sich im Phosphormaterial abspielenden Vorgänge geführt. In den Emissionseigenschaften hingegen haben sich irgendwelche quantitative Ergebnisse noch nicht gewinnen lassen. Es hängt dies offenbar damit zusammen, daß die Emission der bis jetzt untersuchten Phosphore durchwegs über relativ beträchtliche Spektralbezirke sich erstreckt, welcher Umstand einen genaueren Einblick in den Emissionsmechanismus verschleiert, andererseits allerdings durch Vereinheitlichung des Emissionsbildes eine gewisse Vereinfachung mit sich bringt, welche gerade diese Phosphore zur Aufklärung dieses völlig unbekannten Gebietes sehr geeignet machte. Nachdem aber heute bereits ein geordnetes Bild über die Aufspeicherungserscheinungen gewonnen ist, erscheint es möglich und aussichtsreich, mit feineren, allerdings auch komplizierteren Hilfsmitteln an die nähere Untersuchung des Emissionsmechanismus heranzugehen.

Nachdem die Borsäurephophore[1]), trotz einiger auf den Emissionsvorgang bezüglicher Hinweise, durch ihre mannigfachen Verschiedenheiten gegenüber den Erdalkaliphosphoren und durch die Kompliziertheit der in Betracht kommenden Moleküle sich hierzu als nicht genügend einfach erwiesen hatten, schien es besser mit Hilfe der Phosphoreszenz der seltenen Erden ein weiteres Vordringen zu versuchen. Diese zeigen nämlich die Eigentümlichkeit des Auftretens verhältnismäßig scharfer Linien in der Emission, und dieser Umstand läßt erwarten, hier allmählich zu quantitativen Aufschlüssen kommen zu können. Wie die vorliegende Arbeit zeigt, hat sich dieser Weg tatsächlich als gangbar erwiesen und bereits zu einer weiteren Verfeinerung der Vorstellungen vom Emissionsmechanismus geführt, und seine weitere Verfolgung läßt fernere Aufschlüsse erwarten.

Historisches. — Die eigentümlich scharfe Linienemission bei Bestrahlung von Gemischen seltener Erden mit Kathodenstrahlen wurde zuerst von Crookes beobachtet. Sie wurde in der folgenden Zeit von ihm selbst, von Lecoq de Boisbaudran, Baur und Marc und namentlich von Urbain[2])

1) R. Tomaschek, Ann. d. Phys. 67. S. 612. 1922.

2) Eine eingehende Zusammenfassung, sowie auch Zusammenstellung der älteren Literatur ist bei G. Urbain, Ann. chim. [8], 18. S. 222. 1909 zu finden.

in ausgedehntem Maße zur Entwirrung des Gebietes der seltenen Erden benutzt. Diese Untersuchungen hatten jedoch trotz einer großen Fülle interessanter Ergebnisse keine wesentliche Förderung für die allgemeine Erkenntnis der Phosphoreszenzerscheinungen gebracht, einerseits, weil sie für die früher noch ziemlich unentwickelten Vorstellungen auf diesem Gebiete zu kompliziert waren, und man sich andererseits in den vorerwähnten Untersuchungen, welche andere Ziele verfolgten, im wesentlichen auf die Momentanerregung mit Kathodenstrahlen beschränkte. Gerade der Übergang zu den viel beeinflußbareren Erscheinungen des dauernden Nachleuchtens erscheint aber für den weiteren Fortschritt wesentlich.

Auch auf diesem Gebiete liegen bereits eine Anzahl von Arbeiten vor. Zunächst war es Haitinger[1]), welcher, kurz nach den ersten Versuchen von Klatt und Lenard[2]) über die Schwermetallphosphore und angeregt durch deren Ergebnisse, die Fähigkeit des Nachleuchtens seltener Erden in Erdalkalisulfiden feststellte. Später haben v. Kowalski und Garnier[3]) die Existenz von Calciumsulfid- und Strontiumsulfidphosphoren von Praseodym-, Samarium und Neodym nachgewiesen und Vorschriften zu ihrer Präparation angegeben. Genauere Mitteilungen wurden dann von v. Hauer und v. Kowalski[4]) über das Verhalten der Linien bei Temperaturänderungen sowie über Abklingung und Spektrum des CaSSm-Phosphors gemacht. Auch J. Hirsch[5]) hat die Existenz von Calciumsulfid- und Strontiumsulfidphosphoren, die seltene Erden als aktiven Bestandteil enthalten, beschrieben. Während der Ausführung vorliegender Arbeit ist ferner eine eingehendere Untersuchung von E. Tiede und A. Schleede[6]) erschienen, welche nachweist, daß auch Magnesiumsulfid sich als Träger der Phosphoreszenz der seltenen Erden eignet und in welcher bereits die Verwaschenheit der Dauererregungsstellen dieser Phosphore festgestellt wird.

---

1) E. Haitinger, Sitzungsber. Akad. Wien 1891, IIa. 100. S. 914.
2) V. Klatt u. P. Lenard, Wied. Ann. 38. S. 90. 1889.
3) v. Kowalski u. E. Garnier, Compt. rend. 144. S. 836. 1907; 145. S. 391. 1908.
4) v. Hauer u. v. Kowalski, Physik. Zeitschr. 15. S. 325. 1914.
5) J. Hirsch, Dissert. Heidelberg 1912.
6) E. Tiede u. A. Schleede, Ann. d. Phys. 67. S. 573. 1922.

Vorliegende Untersuchung beschäftigt sich zunächst mit der Herstellung der einzelnen Erdalkalioxyd- und -sulfidphosphore einer Anzahl seltener Erden. Es wird ferner eine ausführliche Untersuchung der Eigenschaften der einzelnen Phosphore vorgenommen und die gewonnenen Ergebnisse werden zur Entwicklung weiterer Vorstellungen über Emission und Zentrenbau verwertet.

A. Herstellung der Phosphore und Bestimmung der Eigenschaften.

Ausgangsmaterial. — Von Präparaten seltener Erden standen zur Verfügung[1]): Sc, Y, La, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Er und Ad. Die Prüfung auf Reinheit erfolgte nach der Urbainschen Methode der Kathodenstrahlenlumineszenz teils auf okularem, teils auf photographischem Wege mit Hilfe eines kleinen Quarzspektrographen. Die zur Verfügung stehenden Oxyde bzw. Oxalate (letztere nach Glühen) wurden in die Nitrate verwandelt und deren Lösung stets in Tropfenform dem Sulfid-Schmelzmittelgemisch vor dem Glühen zugegeben und durch Reiben gut verteilt.

Als Grundmaterial wurden verwendet CaO, SrO ($SrCO_3$), $BaCO_3$(BaO); CaS, SrS, BaS; CaSe; ZnS, wobei etwa 200 Phosphore hergestellt wurden.

Die Ausgangsmaterialien wurden alle sorgfältig gereinigt. Zur Darstellung des $CaCO_3$ wurde von reinstem Calciumnitrat ausgegangen und dieses nach Behandeln der heißen Lösung mit Schwefelwasserstoffgas, Filtration, Versetzen mit Ammoniak und 24stündiger Elektrolyse zwischen reinsten Platinelektroden[2]) nach Hinzufügung eines Überschusses von Ammoniak durch etwa 5stündiges Einleiten von gereinigter Bombenkohlensäure in die anfangs warme Lösung gefällt. In analoger Weise wurde das Strontium- und Bariumkarbonat hergestellt. Zinksulfid wurde nach der früher angegebenen Methode[3]) bereitet.

---

1) Für die freundliche Überlassung wertvoller Präparate möchte ich den Herren Prof. R. J. Meyer (Berlin) und Prof. W. Prandtl (München) auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank ausdrücken.

2) Diese Elektrolyse ist im hiesigen Institut bereits früher von Hrn. Scheifele mit Erfolg verwendet worden.

3) R. Tomaschek, Ann. d. Phys. 65. S. 189. 1921.

Darstellung. — Die Präparation der Phosphore erfolgte nach den bereits bekannten Methoden für Sulfidphosphore nach Lenard und Klatt[1]), für Oxydphosphore nach F. Schmidt[2]), für Selenidphosphore nach Pauli[3]) und für Zinksulfid nach einer früher angegebenen Vorschrift.[4])

Von den untersuchten Erden ergaben sich als gut wirksam Samarium, Praseodym, Terbium, Neodym (und Erbium), wobei es auffallend ist, daß sich Terbium, dessen Salze farblos sind, doch ausgezeichnet phosphoreszenzfähig erwies, eine Eigenschaft, die bei den Schwermetallphosphoren nur in SrSZn ihr Analogon hat.

Methoden der Untersuchung. — Die Emission der Phosphore wurden okular mit einem lichtstarken Spektralphotometer[5]) untersucht. Zur genaueren Festlegung der Wellenlänge wurden die typischen Spektren photographiert. Die Platten wurden für das sichtbare Gebiet sensibilisiert.[6]) Die Aufnahmen wurden mit einem Zeissschen Komparator ausgemessen.

Zur Erregung diente für okulare Beobachtung des längeren Nachleuchtens entweder eine Eisenbogenlampe mit Wasserkühlung oder ein Eisenfunken. Für Beobachtungen, bei denen es auf größere Helligkeit ankam, wurde ein Lenardsches Funkenphosphoroskop[7]) verwendet. Zur Beobachtung bei höheren Temperaturen diente hierbei die früher beschriebene Heizvorrichtung.[8]) Zur Erregung des Momentanleuchtens, namentlich für Beobachtungen im längerwelligen Teil des Spektrums, diente ferner für Phosphore, deren Erregungs-

1) P. Lenard u. V. Klatt, Ann. d. Phys. **15.** S. 656. 1904.

2) F. Schmidt, Ann. d. Phys. **68.** S. 264. 1920.

3) E. Pauli, Ann. d. Phys. **38.** S. 870. 1912; F. Kittelmann, Ann. d. Phys. **46.** S. 177. 1915.

4) R. Tomaschek, Ann. Phys. **65.** S. 189, 1921.

5) F. v. Hauer u. J. v. Kowalski, a. a. O. S. 323.

6) Folgendes Verfahren erwies sich hierbei als günstig: Baden der Platten 4 Minuten in einer Lösung von 75 ccm Wasser, + 40 ccm Alkohol + 1,5 ccm Pinachromlösung (1 : 1000) + 0,5 ccm Pinachromblaulösung (1 : 1000) und sofort im Ventilatorluftstrom innerhalb einiger Minuten trocknen. Die Entwicklung erfolgt zweckmäßig unter Anwendung eines Pinasafrolvorbades, welches auch den, namentlich bei Dicyanin sonst oft auftretenden Entwicklungsschleier wirksam verhinderte.

7) Vgl. W. Hausser, Zeitschr. f. Instrumentenkunde **30.** S. 278. 1910.

8) R. Tomaschek, Ann. d. Phys. **67.** S. 615. 1922.

verteilung günstig lag, das Licht einer Kohlenbogenlampe (220 Volt und bis zu 60, meist 10 Weber), welches mittels Uviolglaskondensor konzentriert und durch einen mit Wasser gefüllten Trog aus Violett-Ultraviolettglas filtriert wurde. Zur Messung der Erregungsverteilung diente der große spaltlose Quarzspektrograph[1]), entweder mit Quecksilberquarzlampe oder Aluminiumwasserfunken als Lichtquelle. Zur Erregung mit Kathodenstrahlen wurde eine Aluminiumfensterröhre mit Glühkathode[2]) verwendet, wobei die Phosphore in kleinen Aluminiumnäpfchen in etwa 1 cm Entfernung vom Fenster bestrahlt wurden. Die Röhre wurde durch einen Induktor mit rotierendem Quecksilberunterbrecher (180 Volt und 6 Weber primär) ohne Gleichrichter betrieben. Bei genügender Vorsicht und guter Kühlung des Fensters und Metallansatzes durch einen Luftstrom war es möglich, bei voller Belastung die Röhre oft bis zu einer Stunde ununterbrochen in Betrieb zu halten.

Allgemeines über die Emission. — Das Nachleuchten der in nachstehendem beschriebenen Phosphore ist in einigen Fällen auch bei Zimmertemperatur von großer Intensität und Dauer. Auch die Oxydphosphore dieser Reihe erreichen an Helligkeit die Sulfidphosphore. Bemerkenswert ist der oft eigene leuchtende Farbton des Nachleuchtens, der wohl auf der eigenartigen spektralen Mischung des Emissionslichtes beruht. Letzteres setzt sich teilweise aus oft sehr schmalen, meist aber etwas verbreiterten Linien zusammen, deren Verwaschenheit sich bis zur Bildung von breiten Banden steigern kann. Die Banden lassen sich in einigen Fällen durch Temperaturerniedrigung in Liniengruppen auflösen, doch gelingt dies nicht immer.

Wie die nähere Untersuchung zeigt, sind ganze, oft über sehr ausgedehnte Spektralgebiete verteilte Komplexe in ihrem Verhalten gekoppelt, d. h. als mögliche Emissionszustände eines und desselben Zentrums anzusehen. Es ist daher ein solcher Linienkomplex in seiner Gesamtheit als „*Bande*" im Sinne der Definition von Lenard aufzufassen und für die einzelnen Bestandteile dieses Komplexes, der bei der Untersuchung der Borsäurephosphore, wo sich ähnliche Verhältnisse zeigen,

1) P. Lenard, Ann. d. Phys. 31. S. 644 (Anm. 2).
2) O. Eisenhut, Dissert. Heidelberg 1921.

eingeführte Begriff der *Teilbande* anzuwenden. Um Unklarheiten bei Anwendung dieser Begriffe auf die hier auftretenden unter Umständen ziemlich scharfen Linienspektren zu vermeiden, soll im folgenden die Bezeichnungen „*Gruppe*" und *Teilgruppe* gebraucht werden, in demselben Sinne wie Bande und Teilbande bei der Beschreibung der bisher untersuchten Phosphore. Die Teilbanden bzw. Teilgruppen sind ausgezeichnet durch gemeinsame Erregungsverteilung und im wesentlichen gleiches Temperaturverhalten. Die Teilgruppen sind als ausgezeichnete Häufungsstellen in den betreffenden Gruppenspektren charakterisiert[1]), während bei mehr verwaschener Emission sie sich in einer mehr oder minder hervortretenden Struktur der Banden erkennen lassen. Es ist von Interesse, daß eine solche Struktur auch in einigen Banden der Schwermetallphosphore sich ausprägt, wie es namentlich in der Arbeit von Lenard und Klatt[2]) zum Ausdruck kommt. Die Zusammenfassung in einzelne Banden, wie sie später erfolgte[3]), ist auch dort durch die Gleichheit des Zusammenwirkens gegeben. Es ist zu erwarten, daß der weitere Ausbau der bei den seltenen Erden gewonnenen Erkenntnisse auch hier weitere Aufschlüsse bringen wird und es ist beispielsweise von Interesse, ob nicht mit den bis jetzt bekannten Banden der Schwermetalle gekoppelte Stellen in oft größerer Entfernung von denselben im Spektrum vorkommen, wie auch bei den hier beobachteten Phosphoren oft zusammengehörige Teilbanden an entgegengesetzten Enden des Spektrums existieren.

Im folgenden sollen die einzelnen Elemente nach der Reihenfolge ihrer Phosphoreszenzfähigkeit behandelt werden.

a) Samarium.

Die Samariumphosphore sind durchaus die hellsten und auch bei Zimmertemperatur von außerordentlicher Intensität und Dauer. Die Farbe des Nachleuchtens ist bei allen Temperaturen und in allen Grundmaterialien ein rötliches Gelb von etwas verschiedener Tönung. Die Emission beschränkt sich auf einen verhältnismäßig engen Spektralbereich, zeichnet sich

1) Näheres hierüber vgl. Teil II.
2) P. Lenard u. V. Klatt, Ann. d. Phys. 15. 1904.
3) P. Lenard, Ann. d. Phys. 31. S. 641. 1910.

durch große Symmetrie und Übersichtlichkeit aus und zeigt sehr interessante Veränderungen des Spektrums bei Wechsel des Grundmaterials. Durch Verunreinigung scheint die Phosphoreszenz wenig beeinflußt zu werden, Samarium verdrängt vielmehr bei größerer Konzentration bis zu einem gewissen Grade die Kupferphosphoreszenz und ist beispielsweise selbst durch die etwa 50fache Menge an Erbium oder Gadolinium nicht zum Verschwinden zu bringen. Es dürfte allerdings hierbei auch der Umstand eine Rolle spielen, daß sich seine Emission im wesentlichen auf einige wenige, sehr enge Linien beschränkt, so daß die gesamte aufgespeicherte Energie sich spektroskopisch sehr konzentriert.

Das verwendete Samarium war sehr rein und zeigte in Calciumoxyd eingebettet und geglüht, nach dem Urbainschen Verfahren untersucht, nur geringe Spuren von Dysprosium, Gadolinium und Terbium als Verunreinigungen, die sich kaum bemerkbar machten. Die Konzentration wurde in einem Bereich von 0,000004[1]) bis 0,02 g Sm auf 1 g Grundmaterial verändert. Bemerkenswert ist der große Variationsbereich der Konzentration, denn sowohl die verdünntesten als auch die konzentriertesten Phosphore ergaben gutes Nachleuchten.[2]) Dies hat zur Folge, daß man Phosphore mit sehr viel kurzen Zentren[3]) herstellen kann, worauf vielleicht die überraschend große Intensität der Calcium-Samariumphosphore bei Zimmertemperatur und tieferen Temperaturen zurückzuführen ist. Ein Einfluß der Konzentration auf die spektrale Zusammensetzung der Emission hat sich bei den untersuchten Phosphoren in merklicher Weise nicht gezeigt. Auf die Aufspeicherung ist die Änderung der Konzentration in derselben Weise maßgebend, wie es bei den Schwermetallphosphoren der Fall ist, also immer größerer Anteil des kürzer dauernden Nachleuchtens. Ebensowenig ließ sich ein merklicher Einfluß der Glühtemperatur oder der Schmelzzusätze feststellen.

---

1) Die Nachweisbarkeit des reinen Sm auf diesem Wege liegt sicher noch eine Zehnerpotenz tiefer.

2) Dies dürfte mit der sehr schwachen Farbe der Verbindungen dieses Elementes zusammenhängen.

3) Über die Abhängigkeit der Zentrengröße vom Metallgehalt vgl. P. Lenard u. W. Hausser, Sitzungsber. Heidelberger Akad. 1912. 12. Abh.

α) Oxydphosphore.

1. Calciumoxyd.

Dieses gibt sehr intensiv und dauernd bei Zimmertemperatur nachleuchtende Phosphore von der Intensität 6 bis 7.[1]) Das Nachleuchten ist rötlichgelb und ändert seine Farbe nicht im Verlaufe des Abklingens. Der beste Phosphor hatte folgende Zusammensetzung:[2])

0,0018 g Sm; 0,06 g NaF + 0,03 g K_2SO_4;
helle Gelbglut; 15 Min.

Das Spektrum der Phosphore, sowohl bei Erregung mit Kathodenstrahlen als auch mit Licht erweist sich als identisch. Die Linien sind sehr scharf und rein und kontinuierlicher Untergrund bei Zimmertemperatur nur schwach in deren Umgebung vorhanden. Die Breite der Linien bei Zimmertemperatur beträgt etwa 0,5 mμ. Das Spektrum ist in Tab. 1 zusammengestellt. Es stimmt mit dem von Urbain beobachteten Kathodenluminiszenzspektrum überein und zeigt, daß auch im Nachleuchten keine Störung in der Emission durch die Ausbildung der großen Zentren erfolgt ist.

Tabelle 1.[3])

λ mμ	Helligkeit	Beschaffenheit	Bezeichnung
680–640	mittelstark	Bande, darinnen etwa 8 scharfe Linien in etwa gleichem Abstand feststellbar, diffus, nach kürzeren Wellen abschattiert	α_a
626,5	„		
*615,0	sehr stark	Hof	α_b
*605,3	„		
595,5	schwach		
588–586	„	(Dy ?)	
579,5	„		
*576,2	sehr stark		α_c
*568,3	„	gegen kürzere Wellen von hier an schwacher Untergrund	
556	mittel		
548	„		

Alle die oben mitgeteilten Linien gehören zusammen und sind also als einheitliche Gruppe aufzufassen.

1) Es ist hier und im folgenden stets die Lenardsche Skala (Ann. d. Phys. 15. S. 230. 1904. verwendet.

2) Die angegebenen Mengen beziehen sich stets auf 1 g Grundmaterial.

3) Die Hauptlinien sind in den Tabellen mit * bezeichnet.

Erregungsverteilung. — Die Erregungsgebiete umfassen, wie auch inzwischen bei den Magnesiumsulfidphosphoren nachgewiesen ist, größere Wellenlängenbereiche, die in allen ihren Teilen die gesamte Gruppe gleichmäßig erregen.[1]) Das Hauptgebiet der Erregung liegt bei $d_4 = 220\ \mathrm{m}\mu$; ein zweites Erregungsgebiet, das namentlich bei geringerem Metallgehalt deutlicher ausgebildet ist, liegt bei $d_3 = 265\ \mathrm{m}\mu$; außerdem ist noch $d_1 =$ etwa $380\ \mathrm{m}\mu$ angedeutet, tritt jedoch nur bei sehr großer Intensität des erregenden Lichtes in Erscheinung. Die Breite der Erregungsmaxima beträgt hier wie auch bei allen folgenden Phosphoren etwa $50\ \mathrm{m}\mu$.

Temperaturlage. — Sehr auffallend für einen Calciumoxydphosphor ist die relativ tiefe Temperaturlage, die sich bereits in dem sehr guten Leuchten bei Zimmertemperatur offenbart. Bei Erregung in erwärmtem Zustande ist zunächst von etwa $+ 40^0$ bis 60^0 ein Optimum des Leuchtens feststellbar. Von da an nimmt das Leuchten bei weiterer Temperatursteigerung allmählich ab, wird bei 300^0 schon rasch abfallend und der Phosphor befindet sich bei etwa 400^0 im wesentlichen bereits im oberen Momentanzustand.

Bei Erregung bei tiefen Temperaturen bleibt das Nachleuchten zunächst gleich hell und scheint sogar für Phosphore mit hohem Metallgehalt bei -70^0 etwas heller als bei Zimmertemperatur zu sein. Bei -180^0 ist Nachleuchten nur mehr in den allerersten Augenblicken nach Erregung (etwa $^1/_{50}$ sec) feststellbar. Sehr merklich ist das selbst bei großer erregender Intensität sehr schwere Anklingen unterhalb Zimmertemperatur, das auch sonst bei Oxydphosphoren beobachtet ist.[2]) Die Farbe des Nachleuchtens bleibt bei allen Temperaturen gelb.

Der Einfluß der Temperatur auf das Spektrum, der für die Hauptlinien in Teil II, Kapitel C genauer untersucht wird, äußert sich bei höheren Temperaturen so, daß die beiden Nebendublette (596/588 und 556/548) an Helligkeit gegenüber den Hauptlinien zunehmen. Die Linienbreite wird mit steigender Temperatur größer und beträgt bei 320^0 etwa $2\ \mathrm{m}\mu$. Außerdem tritt der kontinuierliche Untergrund dann immer stärker hervor.[3])

---

1) Über den näheren Nachweis vgl. Teil II.

2) Vgl. E. Rupp, Ann. d. Phys. 72. S. 102. 1923.

3) Nähere Beobachtungen über die Verbreiterung der Linien vgl. Teil II.

2. Strontiumoxyd.

Dieses Grundmaterial eignet sich für Samarium bereits weniger gut. Die Intensität des Nachleuchtens bei Zimmertemperatur ist etwa 5, die Farbe des Nachleuchtens rötlichgelb und zwar etwas rötlicher als CaOSm. Das hellste Nachleuchten ergab der Phosphor:

0,00015 g Sm; 0,01 g NaCl; helle Rotglut; 10 Min.

Mit Sulfaten oder Natriumfluorid hergestellte Phosphore ergaben viel schwächeres Nachleuchten.

Das Spektrum stimmt mit dem des CaOSm in seiner Zusammensetzung überein, doch sind die Linien verwaschener. Auch scheint hier die im folgenden bei Samariumsulfid genauer beobachtete Verschiebung gleichfalls einzutreten. Alle Linien funktionieren gemeinsam.

Das Hauptgebiet der Erregung liegt bei $d_4 = 230$ mμ; die anderen Maxima sind nur ganz schwach angedeutet und waren daher nicht meßbar.

Die niedrige Temperaturlage dieser Phosphore ist ebenfalls sehr auffallend. Bei -180^0 ist das Nachleuchten schwach, aber merklich, wird bei höherer Temperatur immer besser, ist bei -60^0 bereits von der Intensität 5 bis 6 und nimmt dann gegen Zimmertemperatur immer mehr ab, um bei $+100^0$ bereits im wesentlichen verschwunden zu sein.

3. Bariumoxyd (-karbonat).

Es ließen sich keine merklich nachleuchtenden Bariumoxydphosphore herstellen. Nur bei Einwirkung von Kathodenstrahlen war das Spektrum erkennbar. Es zeigte denselben Typus wie das des CaOSm, die Linien waren aber in schmale gut begrenzte Banden verwandelt. Außerdem trat sehr hell und merklich scharf eine Linie bei 640 mμ auf.

Das Spektrum ist folgendes:

660—640 Bande, mittelstark; max. etwa 650 mμ;
640 sehr stark und ziemlich scharf;
680—592 stark, etwas diffus; doppelt;
569—564 stark, etwas diffus;
562—556 stark, etwas diffus.

Die Banden ließen sich mit den verwendeten Mitteln nicht weiter in Linien auflösen.

Das Nachleuchten bei Zimmertemperatur war etwa von der Stärke 1. Bei — 180° zeigte sich ganz schwache blaue Emission wohl von Spuren von Terbium herrührend. Bei Erwärmen des erregten Phosphors von dieser Temperatur aus zeigte sich dann durch Überlagerung der gelben Samariumphosphoreszenz schwaches weißliches Aufleuchten.

Zusammenfassend läßt sich erkennen, daß die Phosphoreszenzfähigkeit des Samariums einen starken Abfall beim Übergang vom Calcium über Strontium zu Barium erfährt. Das Wandern der Temperaturlage zu tieferen Temperaturen bei dem gleichen Übergang entspricht den auch bei den Schwermetallphosphoren auftretenden Verhältnissen.[1]) Beachtenswert ist die fortschreitende Verwaschenheit der Spektren in gleicher Reihenfolge. Daß dieselbe etwa mit dem wachsenden Karbonatgehalt zusammenhängt, ist nicht unwahrscheinlich, da kompliziertere Atomgruppen auf die Linien verbreiternd zu wirken scheinen.[2]) Über eine zweite mögliche Ursache vgl. Teil II, Kap. B, β 3.

β) Sulfidphosphore.

Diese wurden durchweg nach dem Lenard-Klattschen Verfahren präpariert, es ist also zu berücksichtigen, daß sie neben Sulfid noch erhebliche Mengen Füllmaterial enthielten. Dies scheint sich jedoch im allgemeinen nur durch das Auftreten eines mehr oder minder verwaschenen, schwachen Untergrundes, namentlich bei geringeren Konzentrationen der seltenen Erden zu äußeren.

Äußerst empfindlich sind jedoch die Calciumsulfidsamariumphosphore gegen eine ungenügende Präparation des Sulfids. Bei Verwendung nicht genügend geglühten $CaCO_3$ oder bei unzureichender Vermischung des Schwefels vor dem Glühen bzw. bei ungleichmäßigem Glühen der Mischung tritt in den mit diesem Sulfid präparierten Phosphoren sofort das Spektrum der Oxydphosphore merklich auf. Es ist daher ratsam, bei Bereitung des Phosphors noch etwas Schwefel beizumischen.

1. Calciumsulfid.

Diese Phosphore sind von großer Intensität und Dauer, von der Stärke 7 bis 8 bei Zimmertemperatur. Die Farbe des

1) Vgl die Tab. 4 bei F. Schmidt, Ann. d. Phys. **63**. S. 292. 1920.
2) Vgl de Rhoden, Ann. chim. **8**. S. 338. 1915.

Nachleuchtens ist gelb und ändert sich nur unbedeutend bei Abklingung oder Temperaturänderung. In der Hitze wird das Nachleuchten bei Phosphoren mit geringem Metallgehalt etwas rötlicher[1]), doch scheint dies auf dem Verschwinden der etwa noch vorhandenen Kupferphosphoreszenz zu beruhen.

Beste Zusammensetzung:

$$0{,}0003\text{ g Sm};\ 0{,}04\text{ g NaF} + 0{,}02\ K_2SO_4 + S;$$
helle Gelbglut, 20 Min.

Die Linien sind sehr scharf und rein. Der kontinuierliche Untergrund macht sich hier namentlich bei Erregung mit Licht etwas stärker bemerkbar als bei den Oxydphosphoren, ist aber nur innerhalb der Teilgruppen von merkbarer Intensität. Bei Erregung mit Kathodenstrahlen waren die Linien meistens klarer zu sehen, doch ist dies möglicherweise dadurch bedingt, daß, infolge ihrer bei letzterer Erregungsart größeren Intensität, ein Kontrasteffekt auftritt, und daß ferner bei der größeren Helligkeit mit noch engerem Spalt gearbeitet werden konnte, wodurch die relative Helligkeit der ziemlich scharfen Linien gegenüber dem verwaschenen Untergrunde stark wächst. Die relative Helligkeit der Linien untereinander ist bei beiden Erregungsarten bei okularer Betrachtung die gleiche.

Das Spektrum des Nachleuchtens siehe Tab. 2.

Auch bei diesem Spektrum gehören alle Linien zusammen und bilden eine Gruppe.

Erregungsverteilung. — Im Gegensatz zum Oxyd sind hier die längerwelligen Maxima besser ausgeprägt, doch sind d_2 und namentlich d_1 im allgemeinen sehr schwach. d_1: 420; d_2: 350; d_3: 290; d_4: $\sim$ 240 mμ · d_3 ist am stärksten.

Temperaturlage. — Das Optimum des Nachleuchtens liegt bei den besten Phosphoren etwa bei + 40—50°, von + 100° an wird der Abfall der Intensität schon merklich. Eigentümlich ist, daß bei + 180° ein zweites Optimum der Intensität vorhanden zu sein scheint. Von dieser Temperatur an verliert der Phosphor rasch an Intensität und Dauer und erreicht bei etwa 370° den oberen Momentanzustand.

Bei Übergang von Zimmertemperaturen zu tieferen Temperaturen wird das Nachleuchten schwächer, namentlich von — 30° an, ist aber noch bei — 180° hell. Die Linien sind bei

1) Vgl. auch F. v. Hauer u. J. v. Kowalski, a. a. O.

dieser Temperatur äußerst scharf und klar. Durch den ganzen Temperaturbereich ist die Farbe des Nachleuchtens gelb ohne irgendeine erkennbare Änderung.

Tabelle 2.

λ mμ	Helligkeit	Beschaffenheit	Bezeichnung
668—664,5	mittelstark	die einzelnen Glieder breit, aber gegeneinander gut abgegrenzt. Jede dieser Banden scheint doppelt zu sein	α_a
663—656,5	„		
654—648,5	„		
647—642,5	„		
629	sehr schwach	Fraglich	
616	mittel	ziemlich scharf	α_b
611	„	„	
*608	sehr stark		
*601,5	„		
598	mittelschwach	ziemlich scharf	
595,5	„	„	
586	sehr schwach	verwaschen (Dy?)	
581	schwach		α_c
577,2	„		
573	„	diffus	
*570	sehr stark		
*566	„		
563	schwach		
561	mittelstark		
556,7	mittelschwach		
550—558	schwach	fraglich	

2. Strontiumsulfid.

Diese Phosphore sind ebenfalls von großer Helligkeit (etwa 7—8 bei Zimmertemperatur) und stehen nur in der Dauer etwas den CaSSm-Phosphoren nach. Die Farbe des Nachleuchtens ist ein helleres Gelb als in CaS, infolge der Verschiebung des gesamten Spektrums nach kürzeren Wellen und der größeren Intensität der α_c-Teilgruppe. Der hellste Phosphor hatte die Zusammensetzung:

0,00006 Sm; 0,01 NaZ + 0,01 K_2SO_4; helle Rotglut; 15 Min.

Tabelle 3 zeigt das Spektrum des Nachleuchtens. Auch diese Linien gehören sämtlich zusammen.

Erregungsverteilung. — Die längerwelligen d-Maxima sind hier noch besser ausgebildet als bei CaS und d_2 d_3 (d_4) treten

meistens gleich hell hervor; d_1 wurde nur an einem Phosphor beobachtet. Ihre Lage ist:

$$d_1 = (480);\ d_2 = 365;\ d_3 = 300^1);\ d_4 = \sim 240\ \text{m}\mu.$$

Tabelle 8.

λ mμ	Helligkeit	Beschaffenheit	Bezeichnung
661	mittelstark	alle 4 sehr breit und fast aneinanderstoßend	α_a
656	„		
647	„		
642	„		
622,5	schwach	fraglich	
611	„	diffus, gegen kürzere Wellen verwaschen	
*605	sehr stark		α_b
*600	„	ziemlich scharf, gegen kürzere Wellen schwacher Untergrund	
597	schwach	diffus	
574	mittelschwach	diffus, 2 Linien	
*568	sehr stark		
*564,5	„		
559	mittelschwach	gegen längere Wellen verwaschen	α_c
555	„		

Temperaturlage. — Nach Erregung bei $-180°$ ist nur spurenweise gelbes Nachleuchten vorhanden. Bei $-50°$ ist das erste Nachleuchten bereits sehr hell und fällt dann rasch auf die Intensität 3 bis 4 ab. Bei Zimmertemperatur ist etwa das Optimum erreicht. Von $+90°$ an ist das Nachlassen der Helligkeit bereits merklich, bei $170°$ ist der erste Abfall schon sehr rasch. Der obere Momentanzustand liegt bei $280°$. Im ganzen Temperaturbereich ist keine Änderung der Farbe bemerkbar. Die Temperaturspanne dieser Phosphore ist etwas geringer als bei CaS, worin sich auch hier die bei den Oxydphosphoren viel ausgeprägtere schlechtere Eignung des Strontium als Grundmaterial kennzeichnet.

3. Bariumsulfid.

Auch in diesem Grundmaterial gibt Samarium noch relativ gute Phosphore, doch ist das Nachleuchten schon be-

1) Bei kurzer Belichtung = 290 mμ. Es könnte dies auf einer Verschiebung der Erregungsstelle für lange Zentren beruhen.

deutend schwächer, etwa Intensität 4 bei Zimmertemperatur. Die Farbe des Nachleuchtens ist etwas rötlicher als die des SrSSm, aber heller gelb als die des CaSSm. Spektrum vgl. Tab. 4. Bereitungsweise: 0,0003 Sm; 0,015 NaF; Rotglut; 12 Min.

Tabelle 4.

λ mμ	Intensität	Beschaffenheit	Teilgruppe
658—651	mittelstark	breit, nicht auflösbar	α_a
649—640	„	„	
608—610	mittelschwach	verwaschen	
*603,5	sehr stark	„	α_b
*599,5	„	„	
596	mittelschwach	diffus	
593	„	„	
573,5	„	„	
571,5	„	„	
*568	sehr stark	breit, etwas verwaschen	α_c
*564	„		
558	mittelschwach	„	
556	„	„	

Alle Linien bilden eine zusammengehörige Gruppe.

Erregungsverteilung. — Die langwelligen Maxima sind sehr gut ausgebildet. d_2 ist am stärksten, d_1 auch gut, namentlich beim Erwärmen. d_3 ist sehr schwach. Die Phosphore zeigen guten Ultraviolettprozeß. $d_1 : 435$; $d_2 : 355$; $d_3 : 278$ mμ.

Temperaturlage. — Der Temperaturbereich ist noch kleiner als bei SrS; bei -180^0 ist kein gelbes Nachleuchten bemerkbar. Die Phosphore zeigten bei dieser Temperatur schwachblaue Emission, in deren Spektrum keine Linien feststellbar waren. Bei etwa -100^0 ist der untere Momentanzustand der Samariumphosphoreszenz anzunehmen, bei -66^0 ist das Leuchten noch rasch abfallend und erreicht bei etwa Zimmertemperatur sein Optimum, um bei $+140^0$ in den oberen Momentanzustand überzugehen.

4. Zinksulfid.

Die auch sonst hervorgetretenen Eigentümlichkeiten des Zinksulfids, die ihm eine gewisse Sonderstellung gegenüber den Erdalkalisulfiden geben, äußert sich hier ebenfalls. Die Intensitätsverteilung des Emissionsspektrums weicht wesentlich von dem der übrigen Sulfidphosphore ab, doch ist der

Aufbau in seinen Grundzügen erhalten. Das Spektrum war am besten bei Belichtung mit Violett-Ultraviolettfilter sichtbar, bei Erregung mit Kathodenstrahlen war der kontinuierliche Untergrund sehr stark, so daß dann nur die Hauptlinien hervortraten.

Zusammensetzung des Phosphors, der das beste Leuchten gab: 0,01 g Sm; 0,08 g NaF + 0,05 g NaCl; helle Gelbglut; Hempelofen; Graphittiegel; 30 Min.

Tabelle 5.

λ mμ	Helligkeit	Beschaffenheit	Bezeichnung
662	mittelstark		
**655	sehr stark	stärkste des Spektrums	α_a
644	mittelstark		
638	„		
622–628	mittel	diffus breit	
*615	mittelstark		
*608	sehr stark		α_b
602	mittel		
593	„	diffus	
*577	stark		
*571	sehr stark		α_c
564	mittel		
558	„		

Tab. 5 zeigt das Emissionsspektrum. Hervorzuheben ist die große Intensität der Linie 655, welche mit der stärksten Linie des Samariumfunkenspektrums[1]) auffallenderweise nahe zusammenfällt.

5. *Magnesiumsulfid.*

Auch Magnesiumsulfid ist, wie schon von E. Tiede und A. Schleede[2]) nachgewiesen ist, als Grundmaterial geeignet. Die Phosphore [3]) besitzen ein gutes Momentanleuchten. Ihr Spektrum gleicht in seinem Aufbau dem der Erdalkalisulfide und nicht dem des Zinksulfids, zeigt aber gewisse Eigentümlichkeiten gegenüber dem Spektrum der Erdalkalisulfide. Es besteht ebenfalls nur aus 3 Teilgruppen. Die Hauptlinien sind:

1) Sie tritt auch im Bogenspektrum mit ziemlicher Intensität auf.

2) E. Tiede u. A. Schleede, Ann. d. Phys. 67. S. 573. 1922.

3) Präparat von Frl. J. Schaper, welche mit der ausführlichen Untersuchung dieser Phosphore beschäftigt ist.

α_a:	650—660 mμ	darin 652 mittelstark
		656 mittelstark
α_b:	*610,5	sehr stark, etwas breit
	*604,5	stark, etwas breit
α_c:	*573,5	sehr stark, scharf
	*569	stark, verwaschen
	563	mittelschwach, breit
	557	mittelschwach

Sehr bemerkenswert ist bei diesen Phosphoren, daß die Linien 610,5 und 604,5 bei Anwendung starker Dispersion sich als aus je zwei sehr scharfen Linien bestehend ergeben, deren Abstand etwa 0,6 mμ beträgt. Bei den Erdalkalisulfidphosphoren konnte diese Zerlegung nicht beobachtet werden.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß sämtliche Sulfide als Grundmaterial für Samarium geeignet sind, und zwar auch hier wie bei den Oxydphosphoren von Calcium über Strontium zu Barium in absteigender Reihenfolge. Von Interesse sind die spektralen Verschiebungen bei Übergang von einem Sulfid zum andern, worauf in Teil II näher eingegangen wird. Es trat stets nur eine Gruppe von Linien (Bande) auf, wie denn auch Samarium nur in einer Wertigkeitsstufe bekannt ist.

γ) Versuche über Selenidphosphore.

Um den Einfluß des Selens auf die Aufspaltung der Hauptlinien zu untersuchen, wurde auch versucht, Selenidphosphore herzustellen. Es zeigten jedoch alle nach dem Verfahren von Pauli und Kittelmann[1]) durch Glühen von Calciumoxyd mit Selen präparierten Phosphore nur das Calciumoxyd-Samariumspektrum und dessen Temperatureigenschaften, obwohl manche von ihnen die typische dunkelbraune bis tiefviolette Färbung der Schwermetallselenphosphore aufwiesen. Es scheint also nicht möglich, auf diesem Wege, wie bei den Schwermetallen, zu Selenphosphoren zu gelangen.[2])

---

1) E. Pauli u. E. Kittelmann, Ann. d. Phys. a. a. O.

2) Vgl. auch die auf S. 127ff. angegebenen Eigenheiten der oxydhaltigen Sulfidphosphore.

δ) Beobachtungen an gemischten Phosphoren.

Bei dem auffallenden Unterschied zwischen den Spektren des Calciumoxyd- und des Calciumsulfid-Samariumphosphors war es wünschenswert, die gemischte Phosphoreszenz beider, wie sie zunächst im oxydhaltigen Sulfid bemerkt wurde, näher zu untersuchen, namentlich im Hinblick auf in der Literatur beschriebene Beobachtungen an natürlichen Flußspatkristallen.[1]) Die oben erwähnten Gemische zeigen nämlich die Eigentümlichkeit, bei genügendem Metallgehalt die beiden Spektren völlig unbeeinflußt voneinander auftreten zu lassen, so daß man bei spektraler Betrachtung der Emission genau feststellen konnte, welchem Gattungsatom die Emission zukommt, wodurch man auch einen Aufschluß über manche, bei natürlichen Flußspatkristallen aufgetretenen Merkwürdigkeiten erhalten kann.

Im Anfang vorliegender Untersuchung bereitete das Auftreten der Oxydlinien bei den Sulfidphosphoren eine große Schwierigkeit in der Entwirrung der Erscheinungen, da im Spektrum oft Linien auftraten, die sich trotz wiederholter Präparation unter anscheinend gleichen Bedingungen nicht wieder hervorrufen ließen, und auch bei Verwendung von Samariumpräparaten verschiedener Herkunft diese Unregelmäßigkeiten nicht verschwanden, so daß die Mitwirkung irgendeiner anderen etwa verunreinigenden seltenen Erde nicht angenommen werden konnte, bis sich herausstellte, daß Spuren von Oxyd die Ursache waren. Dies ließ sich dann noch besonders beweisen, indem durch Glühen eines solchen Phosphors mit Schwefel das Oxydspektrum vollkommen zum Verschwinden gebracht werden konnte.

Die Phosphore zeigen die Eigentümlichkeit, daß selbst bei nur mäßig oxydhaltigen Präparaten, bei geringem Metallgehalt in der Hauptsache nur die Oxydlinien auftreten, trotzdem der Phosphor, wie durch den starken Schwefelwasserstoffgeruch feststellbar ist, viel Sulfid enthält. Erst bei hohem Metallgehalt treten auch die Sulfidlinien auf. Diese Tatsache ist insofern bedeutungsvoll, weil man angegeben findet[2]), daß z. B. bei Gadolinium die der Hauptgruppe sehr benachbarte Linien-

1) H. W. Morse, Astrophys. Journ. 21. S. 83. 1905.

2) P. Pringsheim, Fluoreszenz u. Phosphoreszenz im Lichte der neueren Atomtheorie. 2. Aufl. S. 152 (Springer, 1923).

gruppe von 315—313 mμ bei geringen Konzentrationen verschwindet. Ganz dasselbe tritt aber hier auf. Während in der Gegend der α_2-Teilgruppe bei einem Phosphor mit hohem Metallgehalt die Liniengruppe 576, 570, 568, 566 zu sehen ist, sind bei einem ganz analog präparierten Phosphor mit geringem Metallgehalt die Linien 570, 566 verschwunden. Dies beruht aber darauf, daß in einem solchen Mischphosphor sich zunächst die Oxydphosphoreszenz ausbildet.

Ein zweites auffallendes Verhalten zeigen diese Gemische bei Beobachtung des Nachleuchtens bei verschiedener Temperatur, wie sie im folgenden etwa $^1/_5$—$^1/_4$ Sek. nach Erregung mit Zinkfunkenlicht, welches sowohl die Oxyd- als auch die Sulfidgruppe gut erregt, im Phosphoroskop erfolgte.

Bei Zimmertemperatur sind beide Gruppen in annähernd gleicher Stärke sichtbar. Erhitzt man nun den Phosphor allmählich und beobachtet weiter, so sieht man die Oxydlinien immer mehr und mehr zurücktreten, ihr Nachleuchten wird ganz kurz, und die Sulfidgruppe herrscht allein vor. Dies tritt bei etwa 200° auf.[1]) Erhitzt man weiter, so nehmen die Sulfidlinien an Helligkeit rasch ab, und die Oxydgruppe ist bei 300° wieder überwiegend. Läßt man jetzt jedoch das Phosphoroskop stehen, so sieht man, wenn man den abklingenden Phosphor ohne neue Belichtung betrachtet, die Sulfidlinien überlegen. Bei noch höheren Temperaturen sieht man sowohl im kürzeren als auch im längeren Nachleuchten die Oxydlinien im wesentlichen allein. Der zu diesen Versuchen hauptsächlich benutzte Phosphor hatte die Zusammensetzung: CaS (nach Lenard-Klatt) + 5 Proz. CaO; 0,0012 g Sm; 0,05 g NaF + 0,02 g K_2SO_4; helle Gelbglut; 15 Min.

Eine dritte Veränderung des spektralen Bildes beruht auf der Verschiedenheit der Erregungsverteilungen. Während CaOSm fast nur durch kleinere Wellenlängen als 250 mμ erregt wird, ist CaSSm auch durch Glasultraviolett gut erregbar. Man kann also bei einem solchen Mischphosphor, indem man durch Glas hindurch erregt, das Sulfidspektrum vollkommen rein erhalten. Dieser Versuch scheint einen Anhaltspunkt für die Deutung der Beobachtungen zu geben, die bei der Erregung natürlicher Flußspatkristalle mit Funkenlicht verschie-

1) Es dürfte dies mit dem Auftreten des zweiten Optimums der Sulfidphosphore zusammenhängen. Vgl. S. 121.

dener Metalle gemacht worden sind.[1]) Es zeigte sich dort, daß, je nach der Natur des zur Erregung verwendeten Lichtes oft sehr benachbarte Linien teils auftraten, teils verschwanden, und daß die Intensität mancher Linien variierte. Ganz das Analoge tritt auch hier, wie eben erwähnt, auf, und die Erscheinung wird noch auffallender, wenn man ein Gemisch mehrerer seltener Erden benutzt (was in den natürlichen Kristallen ja stets der Fall ist), etwa Samarium und Praseodym, wie auch aus den in der vorliegenden Arbeit angegebenen Erregungsverteilungen ersichtlich ist. Das starke Schwanken der Intensität einiger Linien ist sehr leicht durch das annähernde Zusammenfallen mancher Linien erklärbar, so daß derartige Stellen bei Übergang zu einer anderen Erregungsart sowohl ihre relative Helligkeit gegenüber sicher zu derselben Gruppe gehörigen Linien ganz leicht um 50 Proz. und mehr ändern können und andererseits kleine Verschiebungen ihrer Lage zu erfahren scheinen, welche Vorgänge in der bei Morse angegebenen Tabelle[2]) deutlich in Erscheinung treten. Dies ist etwa bei Praseodym-Samariumgemischen bei der Linie 606 der Fall, die in beiden Spektren fast zusammenfällt.

Eine vierte merkwürdige Beobachtung scheint bei weiterer Verfolgung nähere Aufschlüsse über den Zentrenbau zu versprechen. Da nämlich bei der geringen Menge von Oxyd, welche bei kleinem Metallgehalt zur Hervorrufung des Oxydspektrums genügt, die Zentren bei dem großen Überschuß an Sulfid und dem Aufbau aus einer nach Hunderttausenden zählenden Zahl von Atomen zu einem erheblichen Teil aus Sulfid gebildet sein müssen, scheint es möglich, daß die *Aufspeicherungs*eigenschaften denen der *Sulfid*phosphore entsprechen, während die Emission das Oxydspektrum zeigt. Ein derartiges Verhalten scheint tatsächlich vorzuliegen. Denn ein schwach oxydhaltiger Sulfidphosphor der Zusammensetzung: 0,000006 g Sm; 0,04 g NaF + 0,02 g K_2SO_4; helle Gelbglut; 15 Min. zeigte in der Emission nur die Oxydgruppe, ergab aber in der Erregungsverteilung, das für Sulfidphosphore charakteristische Bild der guten Ausbildung der langwelligen *d*-Maxima. Vor Verallgemeinerung dieser Beobachtung ist es wohl noch notwendig, nach ähnlichen Beispielen zu suchen, und namentlich Phos-

1) H. W. Morse, a. a. O. S. 95, 96.
2) Vgl. auch P. Pringsheim, a. a. O. S. 154.

phore zu beobachten, bei denen auch eine merkliche Änderung der Temperaturlage auftreten müßte, was bei Calcium-Samarium wegen der nahen Gleichheit der Temperaturlage für Oxyd und Sulfid nicht feststellbar ist. Über die weitere Verwertung dieser Beobachtung vgl. Kapitel D.

Die große Empfindlichkeit des Samariumspektrums gegen Oxydgehalt wurde dann oft benutzt, um die Oxydfreiheit der Sulfidproben festzustellen.

b) Praseodym.

Dieses gibt sowohl in Oxyd als auch in Sulfid gute Phosphore. Auffallend ist bei diesem Element das Auftreten von 2 Gruppen getrennten Verhaltens im Spektrum, die im Sinne der Lenardschen Vorstellungen als verschiedene „Banden" zu betrachten sind. Im Zusammenhang hiermit scheint zu stehen, daß Praseodym die einzige der untersuchten bunten Erden ist, die deutlich in mehreren Wertigkeitsstufen vorkommt, wie es sich in der Existenz zweier höherer Oxyde (PrO_2, Pr_4O^7) und eines Disulfids PrS_2 zeigt. Es wäre dies eine Stütze für die Lenardsche Anschauung[1]), daß das Auftreten der verschiedenen Banden eines Metalls mit einer Verschiedenheit seiner Valenzbetätigung zusammenhängt.

Die eine Gruppe (α) ist charakterisiert durch tiefrotes, die andere (β) durch grünes Leuchten. α tritt hauptsächlich in CaO auf, in SrO bereits schwächer. In CaS ist sie schwach, in SrS sehr schwach. β tritt in CaO im Nachleuchten nicht auf, in SrO merklich, in CaS stark, besonders gut aber in SrS.

Die Intensität der Phosphore ist im allgemeinen gut, jedoch ist ihre Lichtsumme bereits merklich kleiner als die der Samariumphosphore.

1. *Calciumoxyd.*

Die Phosphore sind verhältnismäßig hell, bei Zimmertemperatur etwa von der Intensität 3—4. Das Nachleuchten ist tiefrot und ändert seine Farbe nicht während des Abklingens. Infolge der hohen Temperaturlage tritt bei Erhitzen nach Belichtung sehr schönes, tiefrotes Aufleuchten auf.

---

1) Ann. d. Phys. 31. S. 668. 1910.

Bereitungsvorschrift: 0,0024 g Pr; 0,05 g CaF_2 + 0,1 g K_2SO_4; helle Gelbglut; 30 Min.

Das Spektrum ist etwas kompliziert und besitzt nicht die Übersichtlichkeit des Samariumspektrums.

Bezeichnend für die Praseodymphosphore ist die rote Teilgruppe und damit gekoppelt die grünblaue Linie 487 mμ. Im Spektrum der Kathodenlumineszenz zeigten sich alle von Urbain angegebenen Praseodymlinien. Außer dem schwachen Auftreten der Europiumlinien traten jedoch auch einige Linien hervor, die keinem der Spektren der von Urbain untersuchten Erden angehörten. Es waren dies acht Linien[1]), von denen einige annähernd mit Dysprosiumlinien übereinstimmen, dessen Vorhandensein aber unwahrscheinlich ist, da die sehr charakteristische Linie 585 mμ fehlt.

Im Nachleuchten waren hauptsächlich die in Tab. 6 angeführten Linien zu sehen.

Tabelle 6.

λ mμ	Intensität	Beschaffenheit	Teilgruppe
635	mittel	diffus	
626,5	„		
618	sehr stark		α_2
607	mittelstark	verwaschen	
603	„	„	
594	mittel	scharf (Eu)	
525	schwach	diffuse Gruppen	β
508	„		
488	mittelstark		α_3

Die grüne Gruppe, gekennzeichnet durch die zwei Maxima bei 525 und 508 (β-Gruppe), wurde stärker nur im Momentanleuchten, im Nachleuchten nur sehr schwach beobachtet. Die übrigen Linien bilden (mit Ausnahme von 594) ebenfalls eine Gruppe (α) und zeigen gemeinschaftliches Verhalten.

Erregungsverteilung. — α-Gruppe: Sie beschränkt sich in der Hauptsache auf eine Stelle, wie überhaupt bei Oxydphosphoren die Zahl der Maxima sehr gering ist. $d_3 = 340—275$;

1) 647 mittelschwach; 640 schwach; 653 mittel; 509 stark; 507 mittelschwach; 502 mittel; 497 mittel; 482 schwach.

max. 310 mμ. Ein zweites Maximum bei etwa $d_4 = 220$ mμ ist fraglich.

β-Gruppe: Die Intensität des Leuchtens reichte zu einer Bestimmung der Erregungsstelle nicht aus.

Temperaturlage. — Das Nachleuchten bei Zimmertemperatur ist rot, Intensität 3—4. Das Optimum liegt etwa bei + 100° (Intensität 5—6), jedoch ist das Nachleuchten dort nicht sehr dauernd, wird von etwa 140° rasch abnehmend, und verschwindet bei 290°. Von Zimmertemperatur zu tieferen Temperaturen übergehend, beobachtet man ein Hellerwerden des Nachleuchtens, welches gleichzeitig seine Farbe in weißlichrot verändert, wohl infolge des Erscheinens der β-Gruppe.

2. *Strontiumoxyd.*

Die Intensität von SrOPr ist ziemlich gering. Die grüne Emission (β) ist besser ausgebildet als bei CaOPr, aber auch die α-Gruppe ist von merklicher Helligkeit. Das Nachleuchten bei Zimmertemperatur ist im ersten Augenblick grün und geht dann sofort in rot über (Intensität 2—3). Man beobachtet bei diesen Phosphoren deutliche Schichtenbildung bei der Präparation und zwar sind grün- und rotleuchtende Stellen unterscheidbar.

Das Spektrum ist in seinem Aufbau dasselbe wie bei CaOPr. Die β-Gruppe ist bei Zimmertemperatur ziemlich verwaschen; die α-Gruppe besteht auch hier aus der roten Teilgruppe und der blaugrünen Linie.

Erregungsverteilung. — $\alpha : d_3 = 315$; $d_4 = 227$ mμ; beide sind etwa gleich hell. $\beta : d_4 = 255$ mμ.

Temperatureigenschaften. — α ist von — 30° an aufleuchtend, bei + 100° gut ausgebildet, von + 150° an abnehmend und bei etwa 236° in der Hauptsache verschwunden, doch ist bei höheren Temperaturen bis zu 370° noch spurenweise rötliches Nachleuchten sichtbar. β ist bei — 55° gut entwickelt (hauptsächlich als Bande von 550—490, mit Struktur bei 585—510), wird zunächst bei höherer Temperatur etwas stärker, dann wieder schwächer und ist bei + 80° nur mehr im ersten Augenblick vorhanden. Demgemäß ist das Nachleuchten der Phosphore in den ersten Augenblicken bei tieferen Temperaturen grün und geht dann bei Temperatursteigerung über gelbgrün in fleischrot über.

Die Farbe des Nachleuchtens der α-Bande ist nicht so tiefrot wie bei CaOPr und zwar, wie es den Augenschein hat, infolge der größeren relativen Intensität bei 487 mμ.

Es ergibt sich also auch bei diesen Phosphoren ein Abfall der Intensität beim Übergang von Calcium zum Strontium, jedoch nur für die α-Grupe, während die β-Gruppe verhältnismäßig an Stärke gewinnt. Auffallend ist bei diesen Phosphoren die gute Schärfe der Linien während Erregung mit Kathodenstrahlen gegenüber der namentlich beider β-Bande recht beträchtlichen Verwaschenheit im Nachleuchten.

3. *Calciumsulfid.*

Diese Phosphore sind von mittlerer Intensität und ziemlicher Dauer bei Zimmertemperatur. Die α- und β-Gruppe ist bei ihnen etwa gleich gut ausgebildet, wodurch ein Wechsel der Farbe des Nachleuchtens von anfänglich grün über gelbgrün in rot verursacht wird. Das Spektrum der grünen Bande, die bei Zimmertemperatur fast allein vorherrscht, ist bei dieser Temperatur ziemlich verwaschen. Die Linien prägen sich erst bei tieferen Temperaturen aus. Die bei höherer Temperatur erscheinende rote Gruppe zeigt ziemlich scharfe Linien. Tab. 7 gibt eine Aufstellung der spektralen Zusammensetzung des Nachleuchtens etwa $^1/_4$ Sek. nach Erregung bei den betreffenden Temperaturen. Der beste Phosphor hatte die Zusammensetzung: 0,002 g Pr; 0,05 g NaF + 0,02 g K_2SO_4; helle Gelbglut, 15 Min.

Erregungsverteilung. — α: Ein Maximum: $d_3 = 320—285$ (max. 305) mμ. $\beta: d_1 = 410$ (fraglich); $d_2 = 335$; $d_3 = 275$; $d_4 =$ etwa 230 mμ.

Temperatureinfluß. — Die Farbe des Nachleuchtens ist bei − 180° sehr hell, grün (Intensität 6—7), ist auch bei − 60° noch hell, gelbgrün, von etwa gleicher Stärke und noch bei Zimmertemperatur von der Helligkeit 4—5. Bei dieser Temperatur tritt schon im längeren Nachleuchten die rote Farbe hervor. Bei Erregung bei höherer Temperatur nimmt das grüne Nachleuchten immer mehr ab, und verschwindet bei + 130°. Das rote Nachleuchten hingegen wird namentlich von etwa + 70° an immer stärker, erreicht seine beste Ausbildung bei + 150° und ist bei 320° verschwunden. Sehr auffällig sind die Veränderungen, die der grüne Teil des

Tabelle 7.

CaSPr:

− 180°			− 65°		
λ mμ	Helligkeit	Beschaffenheit	λ mμ	Helligkeit	Beschaffenheit
			660—670	ch	
630—650	ch		630—640	ss	
			605	mch	diffus
565	chch		575—555	m	Struktur
			542	ch	diffus
			523	mch	„
514	ss		514	ss	Breite etwa 3 mμ
		gut getrennt			
507	ss		507	ss	„
497	ss	„	497	ms	
493	ss		493	ms	
			489	ch	
			487	ch	
+ 20°			+ 200°		
630—640	ss		634	ms	
			630	ms	
607	ms		607	ss	
603	ms		604	ss	
575—560	mch		595	m	scharf (Eu)
550—460	(ss)	Kontinuierliche Bande			
		darin Struktur:			
		545—540 ch			
		525—512 ss			
		510—505 s			
		500—491 s			
		475 chch	487	m	etwas diffus; Hof
			483	chch	fraglich

Helligkeiten: s = stark; m = mittel; ch = schwach.

Spektrums bei Erwärmung, von tiefen Temperaturen ausgehend, und bei immer erneuter Erregung erfährt. Während das Spektrum, wie die Tab. 7 zeigt, bei tiefen Temperaturen hauptsächlich aus zwei ziemlich scharfen und gleich hellen Doppellinien 514/507, 497/493 besteht, hat bei — 65° das erste Paar bereits stark an Intensität gegenüber dem zweiten gewonnen, wobei die Linien schon eine merkliche Verbreiterung erfahren haben. Außerdem ist im Rot eine starke, scharfbegrenzte Bande bei 630—640 aufgetaucht. Erregt man nun

bei höheren Temperaturen, so sieht man, während 497/498 annähernd gleichbleiben, 514/507 immer schwächer werden und 528 an Intensität gewinnen und gleichzeitig verbreitern sich die Linien stark. Bei etwa -10^{0} sind die Gruppen bereits fast alle zu einer Bande zusammengeflossen, die, wie auch bei Zimmertemperatur, ihre früheren Bestandteile nur mehr in einer verwaschenen Struktur erkennen läßt. Auch bei diesen Phosphoren ist der Unterschied in der Schärfe der Linien bei Lichterregung einerseits und Kathodenstrahlungerregung andererseits, namentlich bei geringeren Konzentrationen an Praseodym bemerkenswert.

4. Strontiumsulfid.

Es gibt ebenfalls helle Phosphore von, bei Zimmertemperatur, gelbgrüner Emission (Intensität 4—5). Das Spektrum ist bei Zimmertemperatur ziemlich verschwommen, namentlich bei geringeren Konzentrationen. Es tritt sowohl die α- wie die β-Gruppe auf, doch ist letztere an Helligkeit bei weitem überlegen.

Die besten Linien im Nachleuchten zeigte der Phosphor: 0,004 g Pr; 0,025 NaF + 0,025 K_2SO_4; helle Rotglut; 15 Min. Das Spektrum des Nachleuchtens bei Zimmertemperatur zeigt Tab. 8. Auch bei tieferen Temperaturen konnte keine Auflösung der Banden erreicht werden.

Erregungsverteilung. — Bemerkenswert ist bei diesen Phosphoren die große Zahl der Erregungsmaxima der β-Gruppe, die an fast allen Präparaten festgestellt werden konnte.

Tabelle 8.

λ mμ	Helligkeit	Beschaffenheit	Bezeichnung
630—640	stark	breit aber gut begrenzt	α_a
620—595	schwach	darinnen etwa 620—605 als Maxima	α_a
532	schwach		
522—512	sehr stark	zeigt Struktur, aber nicht auflösbar	β
505	sehr schwach	fraglich	β
487	mittelstark	diffus, Hof	α_b
483	mittelschwach		α_b

β: $d_1 = 410$; $d_2 = 365$; $d_3 = 320$; $d_4 = 280$; $d_5 = 250$; $d_6 = (225)$ mμ.

Ob diese große Zahl von Erregungsstellen nicht vielleicht doch durch Überlagerung zweier Gruppen von annähernd gleicher Emissionsfarbe herrührt, könnte nur eine genaue Photometrierung bei monochromatischer Erregung der einzelnen d-Maxima zeigen. Am hellsten sind d_3 und d_4, d_1 ist meist nur schwach, d_6 ist fraglich, da es schwer vom Ultravioletteprozeß zu trennen ist.

Die Erregungsverteilung der α-Gruppe läßt sich wegen ihrer geringen Helligkeit nicht genau feststellen; das Maximum scheint bei 360 mμ zu liegen.

Temperatureinfluß. — Das bei Zimmertemperatur gelbgrüne Nachleuchten wird bei höheren Temperaturen rasch abnehmend und ist, ohne seine Farbe in erheblichem Maße zu ändern, bei 150° in der Hauptsache erloschen und bei 180° vollständig verschwunden. Das Hauptgebiet des Nachleuchtens liegt etwa bei Zimmertemperatur; bei tieferen Temperaturen wird die Farbe dunkler grün, die Intensität sinkt und beträgt bei — 60° etwa 3. Die spektrale Untersuchung zeigt, daß sich dieses Verhalten durch eine gegenüber CaS niedrigere Temperaturlage der α-Gruppe bei stets geringer, aber relativ zur α-Gruppe gesteigerter Helligkeit der β-Gruppe erklären läßt. Die Banden sind auch bei tieferen Temperaturen im Nachleuchten kaum besser aufgelöst als bei Zimmertemperatur. Hohe Metallkonzentrationen erhöhen auch bei diesen Phosphoren die Schärfe der Linien.

Zusammenfassung. — Das Spektrum dieser Phosphore ist von größerer Kompliziertheit als bei den Samariumphosphoren, und da außerdem die auftretenden Linien oft sehr verwaschen sind und stellenweise direkt in Banden übergehen, eignen sich diese Phosphore weniger zu einem genaueren Studium der verschiedenen Einflüsse. Das Vorhandensein zweier getrennter Emissionsgruppen, von denen die eine den Charakter einer Kältebande hat, ist als Ausgangspunkt für weitere Untersuchungen über die Beschaffenheit der Zentren verschiedener Banden eines und desselben Metalles verwendbar.

c) Terbium.

Da kein genügend reines Terbiumpräparat zur Verfügung stand, wurde mit dieser Gruppe keine ausführliche Untersuchung

vorgenommen. Da jedoch diese Phosphore durch ein prachtvolles, violettes Nachleuchten ausgezeichnet sind, seien die wesentlichsten Ergebnisse mitgeteilt.

1. *Calciumoxyd.*

Es ergibt sehr schöne Phosphore von großer Intensität und Dauer, deren Nachleuchten erst bei höheren Temperaturen hervortritt. Es ist von blauer Farbe, und seine Helligkeit beträgt beim Optimum etwa 8. Das Spektrum des Nachleuchtens stimmt im wesentlichen mit dem von Urbain beschriebenen des Momentanleuchtens bei Kathodenstrahlenerregung überein. Sehr charakteristisch ist die Teilgruppe bei

Tabelle 9.

	Intensität	Beschaffenheit	Hauptlinien bei Kathodenstrahlerregung[1])
rot	mittel	durch Sm gestört	633 627,5 601,7
592	stark	diffus	595,5 589,7
556—549	sehr stark	teilweise auflösbar, Maxima 553 und 550	555,0 552,1 550,8 549,8
545—540	stark	diffus	543,8 542,5
500—490	mittel		
485	mittelstark	relativ schmal	485,5
478	„	Eu.	447,2
448	stark	ziemlich schmal	
440—435	sehr stark	teilweise auflösbar	439,5 437 435
425—410	mittel	teilweise auflösbar; Max. bei 421, 418, 413	421 420 419 418 414 413 412

1) Nach Urbain.

555/549 mμ, welche diese Phosphore sofort im Spektroskop erkennen läßt. Tab. 9 gibt die spektrale Zusammensetzung des Nachleuchtens etwa bei +170° wieder. Man erkennt deutlich die größere Verwaschenheit der Linien im Nachleuchten gegenüber den scharfen Linien der Kathodenstrahlenerregung.

Erregungsverteilung. — Die Haupterregung ist sehr ausgeprägt in einem Maximum bei 286 (302—270). Erregungsgebiete bei 340 und 240 sind nur andeutungsweise ausgebildet. Die Phosphore zeichnen sich durch ziemlich leichtes Anklingen aus.

Temperaturlage. — Der untere Momentanzustand liegt etwas unter Zimmertemperatur. Bei — 60° ist kein Nachleuchten mehr feststellbar. Bei Zimmertemperatur ist es nur in den ersten Augenblicken schwach merklich, wird bei höheren Temperaturen immer besser, erreicht bei 80° etwa die Intensität 2, bei 160° mit Intensität 8 das Optimum, wo bereits merklicher Anfangsabfall vorhanden ist. Der obere Momentanzustand liegt bei 320°.

2. *Strontiumoxyd.*

Auch diese Phosphore sind äußerst hell und dauernd und übertreffen fast noch die Calciumoxyd-Terbiumphosphore. Das Spektrum ist im wesentlichen das gleiche wie bei CaOTb und durch eine mittelstarke Gruppe im Rot (630—600), durch die charakteristische grüne Gruppe und die beiden blauen Gruppen gekennzeichnet.

In der *Erregungsverteilung* treten zum Unterschied von CaOTb mehrere etwa gleich helle Maxima auf: $d_2 = 373—333$ (max. 360); $d_3 = 275$; $d_4 = (220)$. d_2 tritt besser bei höherer Temperatur auf.

Temperaturlage. — Der untere Momentanzustand wird bei etwa — 30° überschritten; das Nachleuchten wird immer heller, violettblau, ist bei Zimmertemperatur etwa von der Intensität 1—2, nimmt dann sehr stark an Helligkeit zu, erreicht bei etwa 200° sein Optimum mit Intensität 8, wird bei weiterer Temperatursteigerung ziemlich rasch schwächer und erreicht den oberen Momentanzustand bei 330°.

3. Calciumsulfid.

Dieses ergab keine so hellen Phosphore. Die maximale Intensität betrug bestenfalls 4. Das Spektrum ist stark verwaschen und weist außer den blauen Teilbanden noch die sehr starke grüne Doppelgruppe auf.

Die blaue Emission tritt erst bei — 5° spurenweise hervor, steigt dann noch in der Helligkeit bis etwa 190°, und fällt von da bis zum Verschwinden bei 310° wieder ab.

4. Strontiumsulfid.

Dieses gibt in Analogie zum Oxyd viel besseres Nachleuchten als CaSTb, ebenfalls von violetter Farbe. Das Spektrum ist äußerst verwaschen und zeigt das Maximum seiner Emission bei 415—445 mμ.

Die Erregungsverteilung zeigt drei sehr gute Maxima bei 350, 280 und 225 mμ.

Die Temperaturlage dieser Emission ist ziemlich hoch, das Auftreten aber bei tieferer Temperatur merkbar als bei CaSTb. Die Intensität ist bei — 40° noch gering, wächst dann mit steigender Temperatur, erreicht bei etwa 220° Intensität 6 bis 7 und verschwindet bei 320°.

Zusammenfassend ergibt sich aus Vorstehendem die starke Phosphoreszenzfähigkeit, welche von Calcium zu Strontium zunimmt. Es sei hier auf die auffallende Tatsache hingewiesen, daß das Terbium, obwohl es farblose Salze bildet, dennoch Phosphoreszenz zeigt. Ein Fingerzeig zum Verständnis dieses Verhaltens ist vielleicht in dem Umstand zu suchen, daß Terbium, analog dem Praseodym, in zwei Wertigkeitsstufen (Tb_2O_3, Tb_4O_7) vorkommt. Es wären daher eigentlich zwei verschiedene Liniengruppen zu erwarten, während nur eine beobachtet ist. Es liegt nahe, die hier beobachtete Gruppe als β-Gruppe aufzufassen, was auch das Anwachsen der Phosphoreszenzfähigkeit von Calcium zu Strontium, in Analogie zu Praseodym $-\beta$ ausdrücken würde[1]), während die Farblosigkeit der normalen Salze die Nichtexistenz der Hauptgruppe wenigstens im sichtbaren Gebiete erwarten läßt.

---

1) Insbesondere, da die sonstigen chemischen Eigenschaften dieser Elemente sich nur sehr wenig unterscheiden.

d) Neodym.

Die Phosphore dieses Metalles sind bemerkenswert durch die große Verwaschenheit ihrer Emission sowohl im Nachleuchten als auch bei Kathodenstrahlerregung im sichtbaren Gebiet. Die Kathodenlumineszenzspektra des CaONd wiesen in ihrem ultravioletten Teile außer den von Urbain bis 392 mμ beschriebenen Linien noch eine charakteristische, etwas verwaschene Gruppe auf, welche die kurzwelligste, im vorliegenden beobachtete Linienemission darstellt.[1])

In Oxyden ergab sich ganz schwach violettes Nachleuchten, (Int. 1), das vielleicht dem Neodym zuzuschreiben war, es war aber zu näherer Untersuchung zu schwach.

Sowohl in CaS als auch in SrS ist das Nachleuchten grün[2]) und kann ziemliche Helligkeit erreichen. Das Spektrum zeigt in der Hauptsache eine Bande von 570—480 mit schwacher Erhellung im Rot bei Calciumsulfid, und eine Bande von 610—515, max. 555 m in Strontiumsulfid. Die Erregungsverteilung ist in Calciumsulfid durch die Maxima 365, 300, 250; in Strontiumsulfid 370, 305, 260 mμ gegeben.

In Calciumsulfid hat die Bande ihr Optimum mit Int. 5 bei ungefähr + 70° und erreicht bei 150° den oberen Momentanzustand, ist aber auch noch bei — 60° von Int. 3, ohne eine Änderung in der Verwaschenheit des Spektrums zu zeigen. Die Temperaturlage in Strontiumsulfid ist niedriger. Die Bande hat bei — 50° etwa die Int. 3 und scheint bei diesen Temperaturen etwas differenzierter zu werden, ohne jedoch Einzelheiten erkennen zu lassen.

e) Erbium.

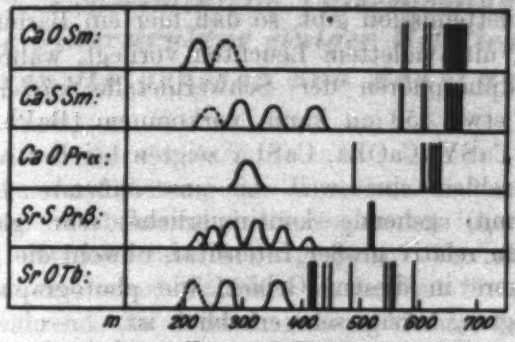
Obwohl Erbium ein charakteristisches Kathodenlumineszenzspektrum zeigt und auch farbige Salze bildet, gelang es

---

1) Wellenlängen: 274,3 mittelstark, doppelt? } diffus
273 mittel }
270,3 mittel
269,2 stark
268,3 mittel
266,1 mittel
265,8 mittel

2) Auch J. v. Kowalski u. E. Garnier, a. a. O. geben als Farbe des Nachleuchtens eines NdS-Phosphors grün an.

nicht, trotz sehr zahlreicher Versuche, mit diesem Metall nachleuchtende Phosphore zu erhalten. Nach der Zusammensetzung des Spektrums im Momentanleuchten bei Kathodenstrahlerregung ist etwa violettes Nachleuchten zu erwarten,



Hauptemissionsstellen und Erregungsverteilungen einiger Liniengruppen.
Fig. 1.

und es zeigten sich Andeutungen eines solchen bei Strontium- und Bariumphosphoren, doch waren sie, bei der geringen Intensität, von Terbiumphosphoren nicht mit Sicherheit zu unterscheiden, schienen aber tiefere Temperaturlage zu besitzen.[1])

f) Die übrigen farblosen Erden.

Untersucht wurden Scandium, Yttrium, Lanthan, Gadolinium und Aldebaranium.[2]) Diese gaben durchwegs kein charakteristisches Nachleuchten im sichtbaren Gebiet. Unter diesen ist Gadolinium durch sein rein ultraviolettes Kathodenstrahlspektrum ausgezeichnet und seine ihm eigene

1) Da das verwendete Erbium merklich Sm-haltig war, ist es nicht ausgeschlossen, daß eine Beeinträchtigung der Phosphoreszenzfähigkeit des Erbiums hierdurch hervorgerufen wird, wie es bei Gemischen seltener Erden öfters beobachtet ist (vgl. Lit. bei P. Pringsheim, S. 152) und auch in den Schwermetallphosphoren durch Eisen verursacht zu werden scheint. Ähnliche Beobachtungen laut freundl. brieflicher Mitteilung von Hrn. R. Swinne scheinen dies auch hier nahezulegen.

2) Über die Bevorzugung dieser Bezeichnung, die von Auer v. Welsbach stammt, gegenüber dem Namen Ytterbium, vgl. F. Paneth. Ergebn. d. exakt. Naturw. II, S. 172, Anm. 2 (Springer, 1923).

Gruppe bei 315—313 trat auch in Strontiumoxyd, Calciumsulfid, Strontiumsulfid und Bariumsulfid auf.

Das Nachleuchten wurde nicht genauer untersucht, da es, wenn vorhanden, ganz im ultravioletten Gebiet liegt. Bemerkenswert ist, daß auch Bariumsulfid im Momentanleuchten die Ultraviolettemission gibt, so daß hier ein Bariumphosphor mit reinem, ultraviolettem Leuchten vorliegt, während in den Bariumsulfidphosphoren der Schwermetalle kürzere Wellenlängen, als etwa 450 $m\mu$ kaum vorkommen ($BaPb\,\beta_2$).

CaOY, CaSY, CaOLa, CaSLa zeigten bei Bestrahlung mit Kathodenstrahlen eine weit bis ins äußerste Ultraviolett (etwa 220 $m\mu$) gehende kontinuierliche sehr gleichmäßige Emission von relativ großer Intensität, obwohl die Absorption der Phosphore in diesem Gebiet, wie photographische Aufnahmen zeigten, bereits sehr erheblich ist.

Zu erwähnen wäre das mitunter äußerst helle Aufleuchten von ZnSCu, vor allem bei Bestrahlung mit Kathodenstrahlen, wenn es Beimischungen von seltenen Erden enthält, die eine merkliche Emission im Violett oder Ultraviolett haben, namentlich von Gadolinium. Es beruht dies wohl auf einer Selbsterregung der Phosphore durch die kurzwelligen Teile der Emission und dies kann unter günstigen Bedingungen die Intensität des Momentanleuchtens bei Kathodenstrahlerregung um das Mehrfache steigern, was vielleicht von praktischem Interesse ist. Besonders gut ist der Einfluß von Gadolinium auf Strontiumsulfid-Samariumphosphore auch im Nachleuchten zu verfolgen, deren sehr leicht anklingendes d_3-Maximum teilweise mit der Emission der Gadoliniumgruppe zusammenfällt.

Im II. Teil wird nach Untersuchung des Einflusses des Grundmaterials auf Emission und Aufspeicherung eine genaue Untersuchung des Verhaltens der Teilbanden mitgeteilt und es werden hieraus sich ergebende Vorstellungen über den Aufbau der Phosphoreszenzzentren entwickelt.

(Eingegangen 25. Mai 1924.)

2. *Experimentelle Untersuchungen über die Gitterstruktur einiger Metallegierungen;* von *Sven Holgersson und Ernst Sedström.*

Bei der Ausforschung der Konstitution der metallischen Legierungen hat bekanntlich die sogenannte thermische Analyse eine entscheidende Rolle gespielt. Vor allem ist von Tammann und seinen Schülern im Institut für physikalische Chemie während der letzten zwanzig Jahre das Verhalten der Metalle in binären Mischungen in außerordentlich vielen Fällen aufgeklärt (im allgemeinen in der Zeitschrift f. anorg. Chemie veröffentlicht.[1]) Nachdem die Konstitution der Legierungen im großen und ganzen durch die thermische Analyse klargemacht war, sind auch andere Eigenschaften zum gleichen Zweck herangezogen, wie z. B. thermische und elektrische Leitfähigkeit, Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes, thermoelektromotorische Kraft usw. Diese Eigenschaften können in einem Konzentrationsdiagramm im allgemeinen durch charakteristische Kurven wiedergegeben werden.[2]) Zwar hatte es schon früher nicht an Versuchen gefehlt, sich der Konstitution aus dem Verlauf dieser Kurven zu erschließen. Man denke nur an Matthiesens Untersuchungen.[3]) Aber erst nachdem die Kenntnis der Zustandsdiagramme sich wesentlich erweitert hatte, war es möglich und in vielen Fällen sogar sehr geeignet z. B. die elektrische

1) Zusammenstellungen der Zustandsdiagramme: E. Bornemann, Die binären Metallegierungen. 1. Aufl. Halle 1909; E. Guertler, Metallographie. 1. Bd. 1. Aufl. Berlin 1912; Landolt-Börnstein, Phys.-Chem. Tabellen. 5. Aufl. Berlin 1923.

2) Eine große Zahl von Leitfähigkeitskurven sind in Landolt-Börnstein, Phys.-Chem. Tabellen, 5. Aufl., Berlin 1923 zusammengestellt. Zusammenfassender Literaturbericht bei E. Sedström, Einige physikakalische Eigenschaften metallischer Mischkristalle, Stockholm 1923.

3) E. Matthiesen, Pogg. Ann. 1857—1864.

Leitfähigkeit zu studieren, um eine genaue Kenntnis der Konstitution zu gewinnen.[1])

Eine neue und außerordentliche wertvolle Hilfe beim Studium des Aufbaues der Materie ist das röntgenographische Verfahren von Debye-Scherrer[2]) und Hull[3]). Modifikationen des anfänglichen Verfahrens sind später von Seemann[4]), Bohlin[5]), W. Bragg[6]), Brentano[7]) und noch anderen gemacht worden. Es soll in dieser Arbeit nur von der Ausforschung metallischer Legierungen gesprochen werden und da wir eine zusammenfassende Darstellung der bisherigen Untersuchungen als geeignet halten, wollen wir zuerst über solche Arbeiten berichten.

Es ist ersichtlich, daß zwei Komponenten dieselbe Gitterstruktur haben müssen um miteinander in festem Zustande in jedem Verhältnis mischbar zu sein. Wenn die Löslichkeit von *A* in *B* diejenige von *B* in *A* nicht erreicht, dann muß eine Mischungslücke vorhanden sein. Daraus folgt, daß z. B. die FeNi-Reihe keine vollständige Mischkristallreihe sein kann, wie bisher allgemein angenommen worden ist.

Es ist eine noch unentschiedene Frage ob die verschiedenen Atome in einem metallischen Mischkristall statistisch ungeordnet sind oder ob sie dem Prinzipe „Symmetrie" und „bestmögliche Durchmischung" gehorchen. Das letzte wird von Tammann wegen der Existenz scharfer Einwirkungsgrenzen behauptet.[8]) Daß jedoch diese Einwirkungsgrenzen nicht mit Notwendigkeit zur Annahme regelmäßiger Atomverteilungen zu führen brauchen, hat Masing zu zeigen versucht.[9]) Nach der Bohlin-Seemannschen Methode hat

1) Vgl. z. B. Guertler u. Schulze, Die elektrische Leitfähigkeit und die chemische Konstitution der Legierungen. Zeitschr. f. phys. Chem. **104.** S. 1, 269 u. 106. 1923.

2) Debye-Scherrer, Göttinger Nachrichten 1916. S. 1.

3) J. Hull, Phys. Rev. **10.** S. 661. 1917.

4) E. Seemann, Ann. d. Phys. **59.** S. 455. 1919.

5) H. Bohlin, Ann. d. Phys. **61.** S. 421. 1920.

6) W. Bragg, Proc. Phys. Soc. **33.** S. 222. 1921.

7) E. Brentano, Arch. Sc. Phys. et Nat. **1.** S. 550. 1919; Nature **112.** S. 652. 1923.

8) G. Tammann, Die chemischen und galvanischen Eigenschaften von Mischkristallen und ihre Atomverteilung. Leipzig 1919.

9) E. Masing, Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chem. **118.** S. 269. 1921.

Kirschner die AuCu-Legierungen untersucht.[1]) Seiner Ansicht nach sind die Atome statistisch ungeordnet. Bei normaler Verteilung zweier Atomarten sollten im reflektierten Spektrum gewisse Linien auftreten, die in den Spektren der beiden Komponenten fehlen. Nur Bain[2]) hat mitgeteilt, er habe diese schwachen Linien bei den AuCu-Legierungen gefunden.

Die FeNi-Legierungen sind zuerst von Mary Andrews[3]), dann auch von Mc Keehan[4]) untersucht. Es hat sich herausgestellt, daß wir im Gebiet 0—25 Proz. Ni ein kubisch raumzentriertes, im Gebiet 30—100 Proz. Ni ein kubisch flächenzentriertes Gitter haben. Im Zwischengebiet kommt eine Mischung der beiden Gittertypus vor. Die oft angenommene Verbindung Fe_2Ni scheint nicht zu existieren. Ein Studium der Kurven bei den Untersuchungen von Ingersoll[5]) und Burgess und Aston[6]) läßt vermuten, daß die besonderen Eigenschaften bei 20 Proz. Ni und 80 Proz. Ni (ungefähr) gesättigten Mischkristallen zuzuschreiben sind.

Von Mc Keehan ist auch die Struktur der AuAg- und PdAg-Legierungen ermittelt worden.[7]) Der Gitterparameter ist (wenigstens) bei PdAg angenähert eine lineare Funktion der Atomprozente. Auch die PdH-Legierungen sind von Mc Keehan untersucht.[8]) Er nimmt eine Verbindung Pd_2H an.

In einer soeben erwähnten Arbeit hat Mary Andrews auch die Struktur der FeCo und CuZn-Legierungen ermittelt.[9]) Bain[10]) hat mehr oder weniger vollständig folgende Reihen untersucht: CuZn, CuAl, CuMn, AgCd, AgZn, FeCr WFe, MoFe, FeMn, CuNi, AuAg, WMo, AuCu. Einige Tabellen über seine Resultate hat er aber — soviel wir wissen — nicht gegeben. Auch hat er im allgemeinen nicht angegeben wie

---

1) F. Kirschner, Ann. d. Phys. 69. S. 59. 1922.
2) E. Bain, Chem. u. Met. Eng. 26. S. 655. 1922.
3) Mary Andrews, Phys. Rev. 18. S. 245. 1921.
4) Mc Keehan, Phys. Rev. 21. S. 402. 1923.
5) E. Ingersoll, Phys. Rev. 16. S. 126. 1920.
6) E. Burgess und E. Aston, Chem. and Met. Eng. 8. S. 23. 1910.
7) Mc Keehan, Phys. Rev. 20. S. 424. 1922.
8) Mc Keehan, Phys. Rev. 21. S. 334. 1923.
9) Mary Andrews, Phys. Rev. 18. S. 245. 1921.
10) E. Bain, Chem. and Met. Eng. 26. S. 665. 1922; 28. S. 21 u. 65. 1923; Trans. Amer. Inst. Min. and Met. Eng. 68. S. 625. 1923.

viele Proben jeder Reihe er untersucht hat. Soviel scheint jedoch klar zu sein, daß der Gitterparameter bei CuNi, AuCu, WMo eine gerade Funktion der Atomkonzentration ist und daß wir bei CuMn und FeMn ein Gebiet haben, wo die Gittertypus der beiden Komponente vorhanden sind.

Die auffälligen mechanischen Eigenschaften der metallischen Verbindungen werden von Bain im Zusammenhang mit ihrer komplizierten Struktur gesetzt, eine Annahme, die man auch bei anderen Forschern, z. B. Rosenhain[1]), findet und die a priori nicht von der Hand zu weisen ist. Es ist aber neulichst von Becker und Ebert[2]) gezeigt, daß es viele metallische Verbindungen gibt, die eine ziemlich einfache Struktur haben, aber jedoch äußerst spröde sind.

Von Phragmén sind wertvolle Untersuchungen über die Gitterstruktur der FeSi-Legierungen ausgeführt.[3]) Zwei chemische Verbindungen treten in dieser Reihe auf: FeSi und $FeSi_2$. Dagegen sind die bisher manchmal vermuteten Verbindungen Fe_2Si und Fe_3Si_2 nicht vorhanden.

Von anderen Arbeiten über dieses Gebiet wollen wir diejenigen von Evans[4]) und Jeffries und Archer[5]) nennen.

Wir wollen jetzt über unsere eigene Arbeit über die Gitterstruktur der PdAu- und PdCu-Legierungen berichten. Diese Reihen scheinen nicht früher in jener Hinsicht untersucht worden.

Experimentelles.

Herstellung der Legierungen. — Als Ausgangsmaterial sind benutzt: Pd von Heraeus, Au von A. B. Nordiska Affineriet Helsingborg, Cu (elektrolytisch dargestellt) von Merck, Darmstadt. Die Legierungen sind alle durch zusammenschmelzen der beiden Komponenten erhalten und zwar in folgender Weise. Die auf 0,1 mg genau berechneten und abgewogenen Substanzmengen, etwa 0,4 g, sind in kleinen Quarzröhrchen auf etwa 4 mm inneren Durchmesser und 2 cm Länge geschmolzen.

1) W. Rosenhain, Chem. and Met. Eng. S. 442. 1923.
2) K. Becker u. F. Ebert, Zeitschr. f. Phys. 16. S. 165. 1923.
3) Järnkontorets Annaler, 107. S. 121. 1923.
4) E. Evans, Metals and metallic Compounds. London, E. Arnold & Co., 1923.
5) Z. Jeffries u. R. Archer, Chem. and Met. Eng. 1923. S. 923 u. 966.

Das Innere des Rohres war, um eine etwaige Verunreinigung der Schmelze durch Silicium vorzubeugen, mit Magnesia ausgekleidet. Der Schmelzpunkt der Legierung darf natürlich denjenigen der relativ wenig feuerfesten Magnesiumsilikate nicht erreichen. Das eine Ende des Quarzröhrchens wurde zugeschmolzen oder mit feuerfestem Material zugestopft. Die geschmolzene Legierung nahm die Gestalt eines Kügelchens an, was gewiß der Homogenisierung von Vorteil war. Besonders beim Schmelzen unter gewöhnlichem Druck wurde als Schutzdecke und Flußmittel Borax verwandt. Um Einwirkungen von Gasen auszuschalten wurden die Legierungen im allgemeinen in einem Vakuumofen geschmolzen und getempert. Bei höheren Temperaturen sind andere Schmelzvorrichtungen benutzt worden und zwar verschiedene Lichtbogenöfen. Da aber die Wärmebehandlung im Vakuum die vollkommenste Gewähr für die Ausschaltung ungünstiger Einflüsse der Atmosphäre ist, so sind die Legierungen, die im Lichtbogenofen geschmolzen sind, im Vakuumofen in der Nähe des Schmelzpunktes stundenlang temperiert worden. Nach dem Tempern wurden die Legierungen zu Drähten mit einer Länge von einigen Zentimetern und einem Querschnitt von etwa 1 qmm ausgezogen (wenn möglich zu geometrisch definierbaren Formen). Um die Einwirkungen der mechanischen Vorgeschichte möglichst zu heben, wurden die Legierungen nochmals bis in die Nähe ihrer Schmelzpunkte erhitzt. Die angewandte Methode zur Herstellung der Legierungen ist also in ihren Hauptzügen: sehr kleine Substanzmengen, in der Form eines Kügelchens geschmolzen, langsame Abkühlung, mechanische Bearbeitung und schließlich wieder Tempern.

Die Röntgenapparatur: Bei den Aufnahmen wurde die Hadding-Siegbahnsche *Metallröntgenröhre*[1]) verwendet. Sie eignet sich vorzüglich für Untersuchungen wie diese, wie überhaupt bei Aufnahmen nach dem Debye-Scherrerschen Methode. Das Rohr erträgt nämlich dauernd eine starke Belastung (bis 60000 Volt, 5—10 Milliamp.) und da der Abstand Antikathode — Spalt kaum mehr als 1 cm beträgt, werden die Belichtungzeiten sehr kurze. Bei Stoffen von niedrigeren Atom-

1) Zeitschr. f. Phys. 8. S. 369. 1920; Zeitschr. f. phys. Chem. 98. S. 181. 1921.

gewichten (wie z. B. bei den Alkalisalzen) genügt gewöhnlich eine Expositionszeit von 15—20 Min. Bei unseren Aufnahmen mußten wir jedoch der hohen Atomgewichten der Legierungen wegen, die Belichtungszeiten bis zu 2 Stunden erstrecken. Die Spannung war etwa 40000—45000 Volt und die Stromstärke 5—15 Milliamp. Die Evakuierung der Röhre geschah mittels einer Kapselpumpe und einer Molekularpumpe, die in direktem Anschluß an dem Rohr standen.

Die Debye-Kameras waren von gewöhnlichen einfachen Typus (vgl. Fig. 1).

Das Röntgenrohr mit den drei Debye-Kameras bei den Fenstern eingestellt.

Fig. 1.

Als *Präparate* dienten die ausgewalzten und im Vakuum geglühten Drähte der Legierungen; ihre Durchmesser variierten zwischen 1—1,5 mm.

Bei den Aufnahmen wurde meist Eisen als *Antikathode* benutzt. Bei einigen Legierungen sowie bei Kontrollaufnahmen

wurde inzwischen auch Kupfer als Antikathodenmaterial verwandt. Es wird mit folgenden Werten für die Wellenlängen der benutzten Röntgenstrahlung gerechnet.[1])

$\lambda\, FeK_\alpha$ (Mittel von FeK_{α_1} und FeK_{α_2}) = 1,935 Å.-E.
$\lambda\, FeK_{\beta_1}$ = 1,758 Å.-E.
$\lambda\, CuK_\alpha$ (Mittel von CuK_{α_1} und CuK_{α_2}) = 1,539 Å.-E.
$\lambda\, CuK_{\beta_1}$ = 1,389 Å.-E.

Beim *Aufmessen der Filmdiagrammen* ist der Abstand zwischen zwei im Verhältnis zu dem direkten Strahl symmetrisch liegenden Linien mit *A* bezeichnet. Die Linien sind immer von ihren äußeren Kanten gemessen. Korrigiert wurde für Stäbchendicke in üblicher Weise.[2]) Die übrigbleibende Korrektionsgröße, welche hauptsächlich von der Streuung der Röntgenstrahlen herrührt, und die auch annähernd eine Konstante[3]) ist, wurde für jedes Diagramm aus den $\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2}$-Werten berechnet.

Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchung der Legierungen.

PdAu.

Das Zustandsdiagramm ist von Ruer[4]) festgestellt worden. Es zeigt sich völlige Mischbarkeit der beiden Metalle im festen und flüssigen Zustande.

Von den hergestellten Legierungen dieser Reihe wurden neun ausgewählt (die beiden Komponenten sind hier mitgerechnet) und ihre Struktur und Gitterdimensionen berechnet. Sämtliche mit Ausnahme von 30,4 At.-Proz. Pd (bei welcher Kupferantikathode benutzt wurde) wurden mit Eisenantikathode aufgenommen. Die Gitter haben alle den kubisch flächenzentrierten Typus. Der Übergang des reinen Goldes zu dem des reinen Palladiums läßt sich graphisch durch eine stetig gekrümmte Linie mit der konvexen Krümmung gegen die Konzentrationsachse darstellen (Fig. 2).

---

1) M. Siegbahn, Jahrb. d. Rad. u. Elektronik. Bd. 18. H. 3. 1921.
2) Centralbl. f. Min. usw. 20. 631. 1921.
3) Zeitschr. f. Kristallographie 56. 1922.
4) R. Ruer, Z. anorg. Chem. 51. S. 391. 1906.

Aus besonderem Interesse ist es die hier erhaltene Gitterkurve mit der des Systems PdAg zu vergleichen. In chemischer Hinsicht stehen Au und Ag einander ziemlich nahe, die Verschiedenheit in den Gitterdimensionen der beiden Metalle ist auch äußerst gering, weshalb man eine besondere Überein-

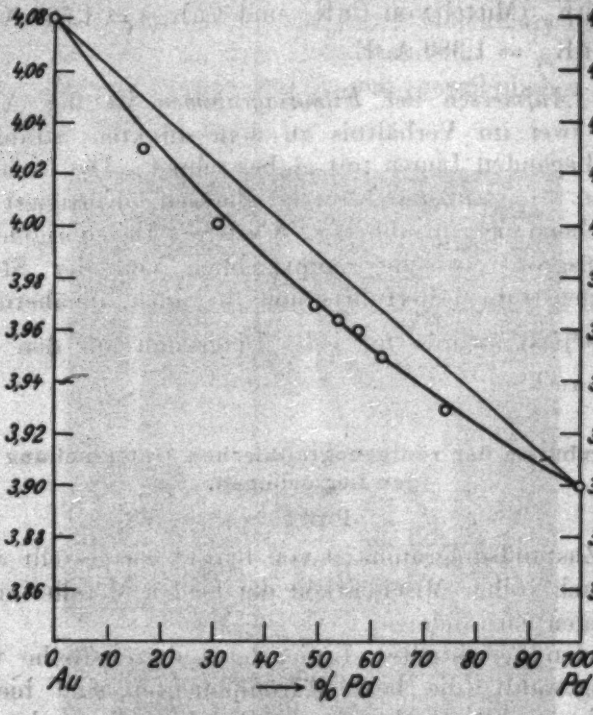


Fig. 2. PdAu.

stimmung in angegebener Hinsicht erwarten darf. Dies bestätigt sich auch. Der Verlauf der Gitterkurven in den PdAu- und PdAg-Diagrammen ist fast identisch (man vgl. Figg. 2 und 3).

PdCu.

Als Resultate der thermischen und mikroskopischen Untersuchungen ergibt sich nach Ruer[1]), daß Palladium mit Kupfer

1) R. Ruer, Z. anorg. Chem. 51. S. 223. 1906.

Anmerkung: Die Schlußfolgerung aus dem Schmelzdiagramme, daß Mischbarkeit im festen und flüssigen Zustande in allen Verhältnissen vorliegt, zieht doch Ruer erst nach einigem Schwanken. Die Kurve zeigt

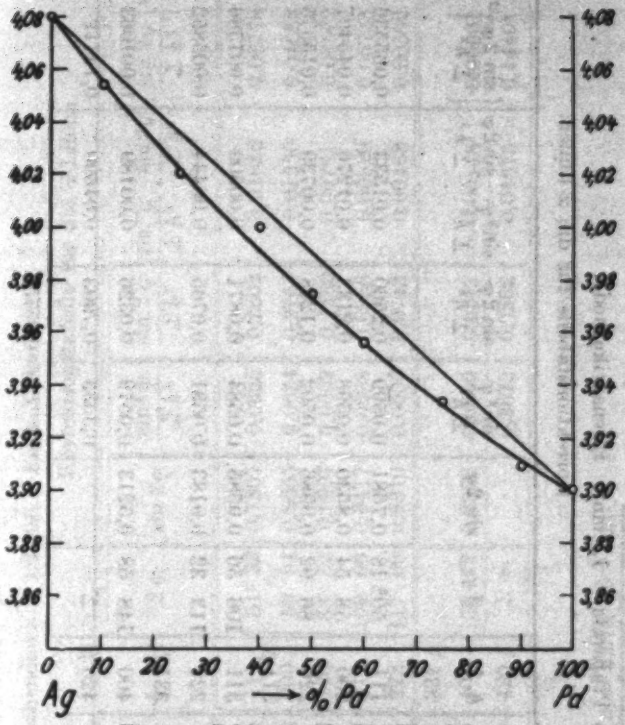
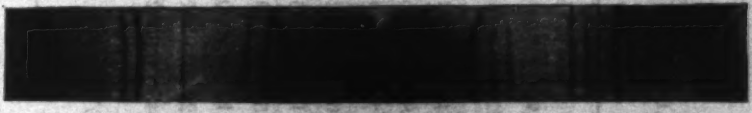


Fig. 3. PdAg (nach Mc Keehan).



Debyediagramm von PdAu (18,6 At-Proz. Pd)
Eisenantikathode. Dicke des Präparats = 1,3 mm.
Das Diagramm ist in Tab. 1 berechnet.
Fig. 4.

Debyediagramm von PdAu (57,8 At-Proz. Pd)
Eisenantikathode. Präparatdicke = 1,3 mm.
Fig. 5.

Tabelle 1.

PdAu. 18,6 Proz. Dicke des Präparats = 1,3 mm. Eisenantikathode.

Korrektionstabelle für die α-Linien.

Intensität	A	A (korr.)	φ	$\sin\varphi$	$\sin^2\varphi$	$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2}$	h, k, l	2φ	$\sin 2\varphi$	$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2}$	$\frac{\sin 2\varphi}{\Sigma h^2}$	$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2} \cdot \frac{\sin 2\varphi}{\Sigma h^2}$	$\left[\frac{\sin 2\varphi}{\Sigma h^2}\right]^2$
8	45,0	43,7	25° 09′	0,4240	0,1798	0,0599	111	50° 18′	0,7681	0,0599	0,2560	0,01533	0,065536
6	52,3	51,0	29 27	0,4889	0,2390	0,0598	200	58 54	0,8530	0,0598	0,2133	0,01276	0,045497
5	77,0	75,7	43 46	0,6879	0,4732	0,0592	220	86 92	0,9986	0,0592	0,1248	0,00739	0,015575
3	82,4	81,1	46 56	0,7261	0,5272	0,0480	311 β						
10	94,1	92,8	53 28	0,8016	0,6426	0,0584	311	106 56	0,9585	0,0584	0,0871	0,00509	0,007586
9	100,0	98,7	56 66	0,8354	0,6979	0,0581	222	113 32	0,9183	0,0581	0,0765	0,00444	0,005852
5	126,8	125,5	72 05	0,9513	0,9050	0,0474	331 β						
5	130,7	129,4	74 29	0,9626	0,9267	0,0579	400	148 58	0,5213	0,0579	0,0326	0,00189	0,001063
4	135,6	134,3	77 10	0,9748	0,9502	0,0475	420 β	$\Sigma =$		0,3533	0,7903	0,04690	0,14112

$D = 0{,}05758$

Mittel: $a = 4{,}030 \cdot 10^{-8}$ cm

Tabelle 2.

PdAu. 49,8 Proz. Pd. Stäbchendicke = 1,3 mm. Eisenantikathode.

Korrektionstabelle für die α-Linien.

Intensität	A	A (korr.)	φ	$\sin\varphi$	$\sin^2\varphi$	$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2}$	h, k, l	2φ	$\sin 2\varphi$	$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2}$	$\frac{\sin 2\varphi}{\Sigma h^2}$	$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2} \cdot \frac{\sin 2\varphi}{\Sigma h^2}$	$\left[\frac{\sin 2\varphi}{\Sigma h^2}\right]^2$
8	46,0	44,7	25° 66′	0,4330	0,1875	0,0625	111	51° 32′	0,7807	0,0625	0,2602	0,01626	0,06770
6	53,5	52,3	29 97	0,4996	0,2496	0,0624	200	59 94	0,8655	0,0624	0,2164	0,01350	0,04683
5	78,4	77,1	44 26	0,6979	0,4871	0,0609	220	88 52	0,9997	0,0609	0,1250	0,00761	0,01562
10	96,8	95,5	54 83	0,8175	0,6683	0,0608	311	109 66	0,9417	0,0608	0,0856	0,00520	0,00733
8	103,2	101,9	58 50	0,8526	0,7270	0,0606	222	117 00	0,8910	0,0606	0,0743	0,00468	0,00552
6	132,7	131,4	75 44	0,9679	0,9368	0,0493	331 β						
8	137,8	136,5	78 36	0,9794	0,9593	0,0600	400	156 72	0,3952	0,0600	0,0247	0,00148	0,00061
5	143,8	142,5	81 81	0,9898	0,9797	0,0490	420 β	$\Sigma =$		0,3672	0,7862	0,04873	0,14401

$D = 0{,}05923$

Mittel: $a = 3{,}975 \cdot 10^{-8}$ cm.

Tabelle 8.

PdAu.

Tabelle über die berechneten Gitterparameterwerte und spez. Gewicht der verschiedenen PdAu-Legierungen.

At.-Proz. Pd	a (in Å.-E.)	Spez. Gewicht (ber.)	Antikathode
0	4,080	19,28	Fe
18,6	4,030	18,30	Fe
30,4	4,001	17,59	Cu
49,8	3,975	16,08	Fe
52,0	3,965	15,99	Fe
57,8	3,959	15,50	Fe
61,1	3,950	15,29	Fe
75,2	3,925	14,18	Fe
100,0	3,897	11,97	Fe

eine lückenlose Reihe von Mischkristallen bildet. Dies Ergebnis steht auch in völliger Übereinstimmung mit der Tammanschen Regel.[1]) Die Form der Schmelzkurve (Fig. 6) ist bemerkenswert dadurch, daß sie im Gegensatz zu den PdAu- und PdAg-Legierungen konvex gegen die Konzentrationsachse gekrümmt ist.

Die Verhältnisse haben sich indessen mehr verwickelt gezeigt, als man früher angenommen hat. Gestützt auf Leitfähigkeits- und Thermokraftuntersuchungen, wo eine große Zahl von Proben benutzt wurde, kommt der eine von uns[2])

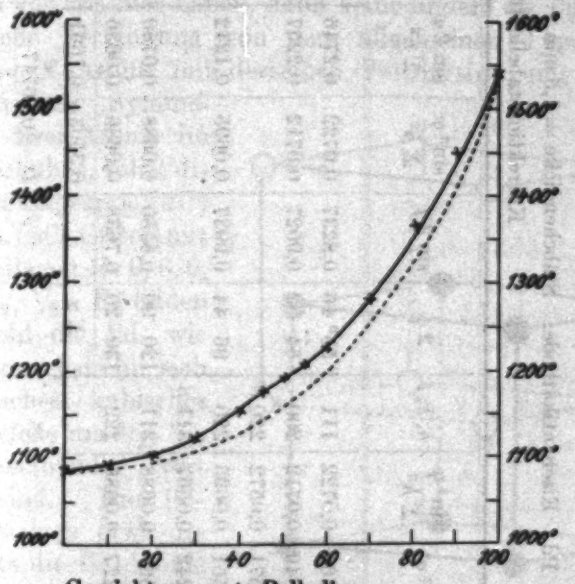
---

nämlich einen etwas unregelmäßigen Verlauf, was vom Verfasser durch Unterkühlungen gedeutet wird. Mit ammoniakalischem Wasserstoffsuperoxyd oder mit Salpetersäure angeätzt zeigen alle Legierungen bis 90 Gewichtsprozent Pd Polygone derselben Art. Nach Anätzen mit Königswasser aber erschien bei 30—70 Gewichtsprozent Pd ein anderes Strukturelement: (radialstrahlig angeordnete Nadeln in unregelmäßig wechselnden Mengen, bis zu 10 Proz. der Gesamtfläche). Diese Nadeln hätten eine Verbindung mit geringerer Bildungsgeschwindigkeit sein können, es wurde doch nachgewiesen, daß dies nicht der Fall ist. Ruer meint, sie können entweder eine instabile Modifikation der Mischkristalle sein oder von einer thermisch nicht aufgefundenen Umwandlung herrühren.

1) G. Tammann, Lehrbuch der Metallographie, 2. Aufl. S. 221. Leipzig 1921.

2) E. Sedström, Einige physikalische Eigenschaften metallischer Mischkristalle. Stockholm 1924.

zu dem Schluß, daß die Komponenten miteinander zwei chemische Verbindungen bilden. Es sind einige ausgewählte Proben geeigneter Zusammensetzung von denselben Legierungen, deren Struktur und Gitterkonstanten hier ermittelt sind. Es ergibt sich, daß das Gitter in den Gebieten 0—38 At.-Proz. Pd und 50—100 At.-Proz Pd ein kubisch flächenzentriertes ist, im Gebiet 40—50 At.-Proz. Pd kommt



Schmelzkurve der Palladium-Kupferlegierungen.

Fig. 6.

eine Mischung von kubisch flächenzentrierten und kubisch raumzentrierten Gittern vor. Bei 45,5 At.-Proz. Pd haben wir ein fast reines kubisch raumzentriertes Gitter (mit zwei Atomen im Elementarkubus) erhalten. Wir haben die Dichte dieser Legierung sowohl aus den Gitterdimensionen berechnet wie auch auf gewöhnlichem experimentellem Wege ermittelt. Der berechnete Wert, 10,35 stimmt gut mit dem experimentell gefundenen, 10,2, überein. Ein solcher Übergang von einem Gittertypus in einen anderen läßt mit Sicherheit auf eine chemische Verbindung schließen. Interessant in dieser Hin-

Tabelle 4.

PdCu. 36,4 Proz. Pd. Eisenantikathode. Stäbchendicke = 1,5 mm.

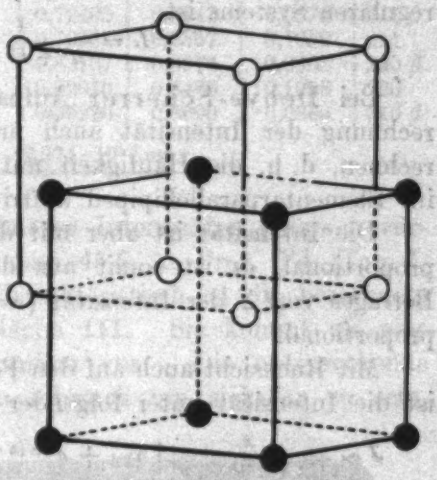
Korrektionstabelle für die α-Linien.

Intensität	A	A (korr.)	φ	$\sin\varphi$	$\sin^2\varphi$	$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2}$	h, k, l	2φ	$\sin 2\varphi$	$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2}$	$\frac{\sin 2\varphi}{\Sigma h^2}$	$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2} \cdot \frac{\sin 2\varphi}{\Sigma h^2}$	$\left[\frac{\sin 2\varphi}{\Sigma h^2}\right]^2$
9	49,8	48,3	27° 73′	0,4653	0,2165	0,0722	111	55° 46′	0,8237	0,0722	0,2746	0,019826	0,075405
6	57,7	56,2	32 26	0,5338	0,2849	0,0712	200	64 52	0,9027	0,0712	0,2257	0,016070	0,050941
2	75,6	74,1	42 54	0,6761	0,4571	0,0572	220 β						
8	85,5	84,0	48 22	0,7457	0,5561	0,0695	220	96 44	0,9937	0,0695	0,1242	0,008632	0,015426
3	92,4	90,9	52 19	0,7901	0,6242	0,0567	311 β						
10	106,8	105,3	60 45	0,8699	0,7567	0,0688	311	120 90	0,8580	0,0688	0,0780	0,005366	0,006084
9	114,9	113,4	65 10	0,9070	0,8227	0,0686	222	130 20	0,7638	0,0686	0,0636	0,004363	0,004045
								$\Sigma\alpha$		0,3503	0,7661	0,054257	0,151901

$D = 0{,}06747$

$a = 3{,}724 \cdot 10^{-8}$ cm.

sicht ist eine Notiz von Chenevix[1]), daß eine Legierung von gleichen Teilen Cu und Pd spröde und härter als Stabeisen ist. Auch Sedström[2]) erwähnt, daß es mit Schwierigkeiten verbunden war die Legierungen im Gebiet 88—50 At.-Proz. Pd mechanisch zu verarbeiten. Diese Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften der Legierungen ist also der Mischung der Kristallgitter zuzuschreiben. Die Verbindung, die wir zweifellos vor uns hier haben, kann keine andere als PdCu sein. Eine solche Verbindung von dem allgemeinen Typus RX, wo R und X Atome mit derselben Valenz sind, mit kubisch raumzentrierter Symmetrie und zwei Atome im Elementarkubus, führt direkt zur Raumgruppe Td^1[3]) (ein sogen. CsCl-Gitter) mit den Punktlagen R: 0, 0, 0, X: $^1/_2$, $^1/_2$, $^1/_2$. Es bilden hier sowohl die Pd- wie die Cu-Atome jede für sich ein einfaches kubisches Gitter, welche um $^1/_2$, $^1/_2$, $^1/_2$ gegeneinander verschoben sind. Die Pd-Atome besetzen etwa die Endpunkte die Cu-Atome die Raummitten des Gitters (Fig. 7).



CsCl-Gitter.
Fig. 7.

Der Interferenzfaktor des Gitters berechnet sich auf folgende Weise.

Eine Welle (Röntgenwelle) schreiben wir unter der Form:

$$L = L_0 e^{i w t},$$

wo $n = \frac{w}{2\pi}$ die Schwingungszahl ist. L_0 hängt nur vom Ort ab.

Nach Laue[4]) ist das Feld eines Gitters bei gleicher Atombesetzung:

1) E. Chenevix, Phil. Trans. 1803. S. 4.
2) E. Sedström, a. a. O.
3) R. Wyckoff, The analytical expression of the results of the theory of space-groups. Publ. by Carneg. Inst. of Wash. 1923.
4) M. v. Laue, Ann. d. Phys. 41. S. 100. 1913.

$$L e^{i\omega t} e^{2\pi(\alpha_n h + \beta_n k + \gamma_n l)},$$

wo h, k, l die Indizes und α_n, β_n und γ_n die Parameter der ineinandergeschalteten Gitter sind.

In einem Raumgitter mit verschiedenen Atomen A_n besetzt, ist der Strukturfaktor:

$$\sum = \sum A_n e^{i2\pi(\alpha_n h + \beta_n k + \gamma_n l)}.$$

Bei einem CsCl-Gitter sind die Koordinaten 0, 0, 0; $^1/_2$, $^1/_2$, $^1/_2$. Es wird somit der Strukturfaktor:

$$\sum A_{Pd} + e^{i\pi(h+k+l)} A_{Cu}.$$

Der Lorenzsche Schwächungsfaktor für einen Kristall des regulären Systems ist

$$L = \frac{1}{h^2 + k^2 + l^2}.$$

Bei Debye-Scherrer Aufnahmen müssen wir bei Berechnung der Intensität auch mit der Kombinationszahl S rechnen, d. h. die Häufigkeit mit der eine bestimmte Ebene im Elementarparallellipiped auftritt.

Die Intensität ist aber mit dem Quadrat der Amplitude proportional, es ist somit aus dem Quadrat des absoluten Betrages von Σ der Intensität (= J) der resultierenden Welle proportional.

Mit Rücksicht auch auf den Polarisationsfaktor genommen ist die Intensität unter folgender Form zu schreiben:

$$J \sim \frac{s}{(h^2 + k^2 + l^2) n^2} [A_{Pd} + e^{i\pi(h+k+l)} A_{Cu}]^2 \cdot \frac{1 + \cos^2 2\varphi}{2 \cos \varphi},$$

n ist die Ordnung der Reflexion.

Das Reflexionsvermögen der Pd- und Cu-Atome kann man nach Bragg proportional mit den Ordnungszahlen oder nach neueren Anschauungen proportional mit den Elektronenzahlen der beiden Atome (für Pd, 46 und für Cu, 29) setzen.

Tabelle 5.

Berechnete Intensitäten für die Verbindung PdCu mit kubischer Symmetrie und mit den Punktlagen der Atome: 0, 0, 0; $^1/_2$, $^1/_2$, $^1/_2$ (sog. „CsCl-Gitter").

Fläche	Intensität
110	29984
111	638
200	6413
211	23693
220	18237

Tabelle 6.

PdCu

45,5 Proz. Pd.

Stäbchendicke = 1,3 mm. Eisenstrahlung. Korrigiertes Diagramm.

Intensität	A	A (korr.)	ϕ	$\sin\varphi$	$\sin^2\varphi$	$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2}$	h, k, l
s	44,4	42,4	24° 92′	0,42135	0,1775	0,0888	110 β
s s t	49,6	47,6	27 33	0,45911	0,2108	0,1054	110
s s	61,2	59,2	33 99	0,55905	0,3125	0,1042	111
s	64,4	62,4	35 88	0,58609	0,3435	0,0859	200 β
s s t	72,6	70,6	40 53	0,64985	0,4223	0,1056	200
s t	82,8	80,8	46 39	0,72405	0,5243	0,0874	211 β
s s t	94,1	92,1	52 87	0,79727	0,6357	0,1059	211
s	100,0	98,0	56 26	0,83157	0,6916	0,0865	220 β
s s t	118,6	116,6	66 94	0,92010	0,8466	0,1058	220
s	121,8	119,8	68 78	0,93220	0,8690	0,0869	310 β

Mittel: $a = 2{,}974 \cdot 10^{-8}$ cm.

Die hier (Tab. 5) berechneten Intensitäten stimmen vorzüglich mit den im Diagramme 45,5 At.-Proz. Pd (Tab. 6) geschätzten Intensitäten. Charakteristisch ist die berechnete kleine Intensität für die Fläche 111. Sie kommt als eine schwache α-Linie im Diagramme vor. Die entsprechende β-Linie ist natürlich gar zu schwach um sichtbar zu sein.

Debyediagramm von 45,5 At.-Proz. Pd. Eisenantikathode. Präparatdicke = 1,3 mm („CsCl-Gitter"). Berechnung des Diagr. in Tab. 6.

Fig. 8.

25/I 28 (26) PdCu 39,7 III

Debyediagramm von 39,7 At.-Proz. Pd. Eisenantikathode. Präparatdicke = 1,5 mm (Typisches „Mischungsgitter").

Fig. 9.

(Die Intensitäten der α- und β-Linien verhalten sich etwa wie die Zahlen 10 zu 4). Die stärksten Intensitäten zeigen die Flächen 110 und 211, was auch mit der Berechnung in gutem Einklang steht.

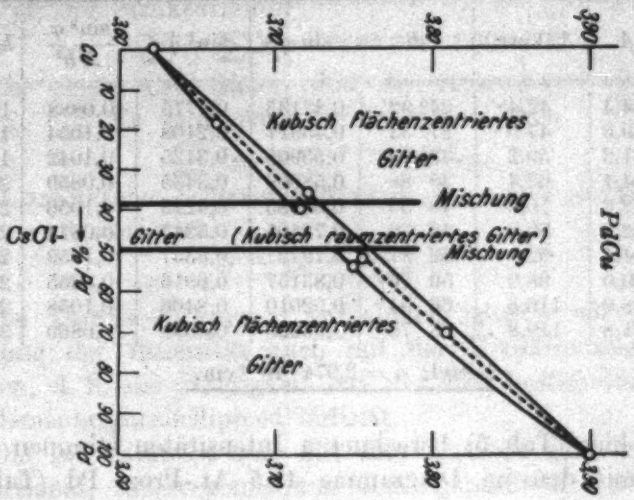


Fig. 10.

Tabelle 7.

Die berechneten a-Werte und spez. Gewicht der PdCu-Legierungen.

	At.-% Pd	a (in Å.-E.)	Spez. Gew. (ber.)	Antikathode
Flächenzentriertes kubisches Gitter	0	3,620	8,90	Fe
	19,4	3,655	9,78	„
	36,4	3,724	10,12	„
„Mischungsgitter"	39,7	—	—	„
„CsCl"-Gitter	45,5	2,988	10,35	„
„Mischungsgitter"	49,8	—	—	„
Flächenzentriertes kubisches Gitter	51,9	3,755	10,50	„
	54,4	3,750	10,96	„
	70,2	3,812	11,26	„
	100,0	3,897	11,97	„

Um die Resultate der röntgenographischen Untersuchungen mit denjenigen der thermischen und elektrischen Ergebnisse zu vergleichen teilen wir Fig. 11 mit. e_0 und e_{100} sind die thermoelektromotorischen Kräfte gegen Cu bei 0° bzw. 100° C, ϱ_{50} ist der elektrische Widerstand eines Zentimeterwürfels

(Ohm/cm 10^6) bei 50° C und λ_{50} ist die thermische Leitfähigkeit $\left(\frac{\text{Watt}}{\text{cm Grad}}\right)$. Übrigens weisen wir auf Sedström: „Einige Phys. Eigenschaften metallischer Mischkristalle", Stockholm

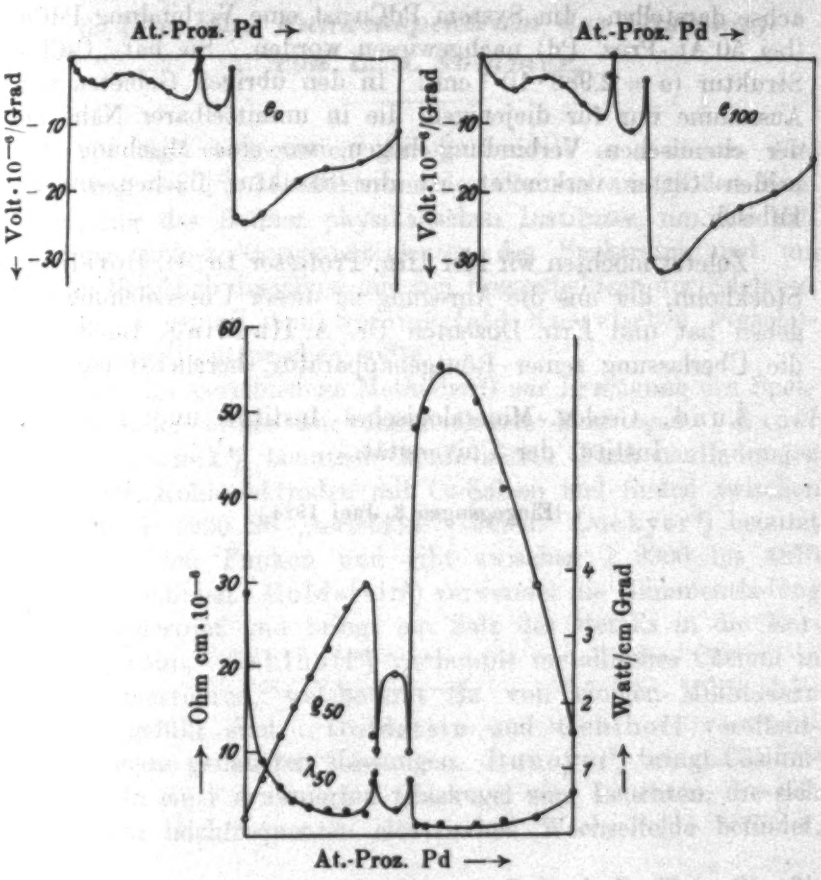


Fig 11.

1924, zurück. Man erkennt sogleich, daß die Einsetzung des raumzentrierten Gitters durch eine Spitze der Kurven gekennzeichnet ist. Es würde zunächst von Interesse sein zu erfahren, ob die Untersuchungen an anderen Legierungsreihen zu einem derartigen Resultat führen.

Zusammenfassung.

Nach der Methode von Debye-Scherrer sind die Legierungsreihen PdAu und PdCu röntgenographisch auf ihre

Struktur bestimmt. Die erste Reihe zeigt flächenzentriertes kubisches Gitter. Die Variation der Gitterparameter mit der Atomkonzentration läßt sich graphisch durch eine Kettenlinie, welche die konvexe Krümmung gegen die Konzentrationsachse darstellen. Im System PdCu ist eine Verbindung PdCu (bei 50 At.-Proz. Pd) nachgewiesen worden. Sie hat „CsCl"-Struktur ($a = 2{,}988 \cdot 10^{-8}$ cm). In den übrigen Gebieten mit Ausnahme nur für diejenigen, die in unmittelbarer Nähe an der chemischen Verbindung liegen, wo eine Mischung der beiden Gitter vorkommt, ist die Struktur flächenzentriert kubisch.

Zuletzt möchten wir hier Hrn. Professor Dr. G. Borelius, Stockholm, der uns die Anregung zu dieser Untersuchung gegeben hat und Hrn. Dozenten Dr. A. Hadding, Lund, für die Überlassung seiner Röntgenapparatur, herzlichst danken.

Lund, Geolog.-Mineralogisches Institut und Physikal. Institut der Universität.

(Eingegangen 3. Juni 1924.)

3. *Über das Funkenspektrum des Cäsiums; von L. A. Sommer.*

In der vorliegenden Arbeit handelt es sich um eine Messung des Funkenspektrums des Cäsiums am großen Konkavgitter des Bonner physikalischen Institutes, um die Mitteilung einiger Gesetzmäßigkeiten des Spektrums und um einen Vergleich desselben mit den Bogenspektren der Edelgase, denen es gemäß dem Sommerfeld-Kosselschen Verschiebungssatze[1]) entsprechen sollte.

Es gibt verschiedene Methoden[2]) zur Erzeugung des Spektrums, aber bisher nur unzureichende Messungen. Exner und Haschek[3]) benutzen kondensierte Funkenentladungen zwischen Kohleelektroden mit Cs-Salzen und finden zwischen λ 3250 bis 5930 26 „serienlose" Linien. Lockyer[4]) benutzt ebenfalls den Funken und gibt zwischen λ 3900 bis 4870 28 Funkenlinien. Goldstein[5]) verwendet die Glimmentladung im Geisslerrohr und bringt ein Salz des Metalls in die Entladungsbahn. Gehlhoff[6]) verdampft metallisches Cäsium in Entladungsröhren, welche mit He von einigen Millimetern Druck gefüllt sind. Goldstein und Gehlhoff veröffentlichen keine genaueren Messungen. Dunoyer[7]) bringt Cäsiumdampf in einer evakuierten Glaskugel zum Leuchten, die sich in einem hochfrequenten elektrischen Wechselfelde befindet.

1) A. Sommerfeld u. W. Kossel, Verh. d. D. Phys. Ges. 21. S. 240. 1919.

2) Diese Methoden sind mehr oder weniger brauchbar bei Cs und Rb, reichen noch aus bei Ka, versagen bei Na und sind hoffnungslos bei Li.

3) F. Exner u. E. Haschek, Wellenlängentabellen. Wien 1902.

4) N. Lockyer, Tables of wave-lengths of enhanced lines usw. London 1906.

5) E. Goldstein, Verh. d. D. Phys. Ges. 9. S. 321. 1907; 12. S. 426. 1910.

6) G. Gehlhoff, Verh. d. D. Phys. Ges. 12. S. 963, 970. 1910.

7) L. Dunoyer, Compt. Rend. 173. S. 472. 1921.

Er mißt bei geringer Dispersion zwischen λ 2270 bis 5810 etwa 330 Linien mit einer für die Erforschung von Gesetzmäßigkeiten unzureichenden Genauigkeit von mehreren Zehnteln einer Angströmeinheit. Bemerkt sei noch, daß die Aufnahmen zu vorliegender Arbeit schon fertig vorlagen, als Verf. die Arbeit Dunoyers kennen lernte.

Verf. hat die sehr brauchbare Methode Gehlhoffs benutzt. Nach mannigfachen Vorversuchen und Aufnahmen mit geringer Auflösung, bei denen sich Erfahrungen über die Linienschärfe und relative Intensität der drei Spektren Cs^+, Cs und He ergaben, die im folgenden mitgeteilt werden, stellten sich folgende Bedingungen als günstig heraus:

1. Eine Röhre für Längsdurchsicht in der von der Firma Götze, Leipzig, hergestellten Form.
2. He-Füllung von etwa 3 mm Druck.
3. Temperatur des Heizofens, in dem sich die Röhre befindet, etwa 220° C.
4. Parallel zur Röhre etwa 0,01 M. F.
5. In Serie mit der Röhre eine Funkenstrecke von etwa 15 mm.
6. Mittlerer Induktor mit Hammerunterbrecher, 15 cm Schlagweite und einem Primärstrom von etwa 2 Amp.

Das Spektrum wurde in erster Ordnung gegen Eisen[1]) gemessen. In sechs Stellnngen, die ineinander übergreifen, wurden mindestens je zwei Aufnahmen gemacht, einmal mit kurzer Expositionszeit von einer Stunde, ein zweites Mal mit langer Expositionszeit von etwa 8 Stunden. Die Messung und Berechnung der Wellenlängen geschah in der bekannten Weise. Zwischen λ 3268 bis 7280 wurden 382 Cäsiumlinien, darunter 21 Bogenlinien gemessen, wie aus Tabelle 1 hervorgeht.[2])

Zur Kontrolle dienten außer Eisenlinien die mitphotographierten Heliumlinien. Die 1. Nebenserien der beiden Liniensysteme des He waren etwas unschärfer als die Linien der übrigen Serien, jedoch nur λ 4026 wegen Unschärfe zur Kontrolle ungeeignet. An Verunreinigungen fanden sich neben

1) Normalen von St. John u. Babcock, Astrophys. J. 53. S. 260. 1922 u. Burns, Meggers u. Merrill, Bull. Bur. of Stand. 13. S. 245. 1916.

2) Eine vergleichende Tabelle mit den Messungen früherer Beobachter findet sich in Kaysers Handbuch der Spektroskopie, Bd 7.

Tabelle 1.

λ_{Luft}	$\nu_{Vak.}$	Serien-bezeichnung	λ_{Luft}	$\nu_{Vak.}$	Serien-bezeichnung
3268,314 (2)	30588,03		3660,99 (0)	307,25	
99,86 (0)	295,64		61,391 (6)	304,28	
3315,498 (2)	152,73		61,69 (0)	302,03	
40,574 (3)	29926,40		80,101 (2)	165,46	
44,004 (3)	895,71		80,454 (2)	162,86	
49,445 (4)	847,15		82,46 (0)	148,10	
57,687 (1)	773,89		99,475 (5)	023,20	
68,555 (1)	677,83		3710,774 (2)	26940,92	
97,187 (1)	427,71		24,750 (1)	839,84	
3406,626 (2)	346,17		29,980 (2)	802,20	
11,313 (3)	305,85		32,539 (2)	783,83	
18,11 (0)	247,61		34,337 (4)	770,93	
50,36 (0)	28974,24		51,402 (3)	649,16	
63,425 (3)	864,92		64,79 (0)	554,38	
65,20 (0)	850,16		85,424 (5)	409,65	
3503,67 (0)	533,36		97,908 (2)	322,84	
14,022 (2)	449,32		99,98 (0)	308,46	
18,312 (1)	414,63		3804,66 (0)	276,13	
31,376 (0)	309,51		05,096 (6)	273,12	
32,88 (0)	297,45		05,42 (0)	270,85	
33,364 (1)	293,59		17,466 (1)	187,99	
41,556 (1)	228,14		22,357 (1)	154,47	
59,798 (5)	083,49		23,610 (1)	145,90	
62,17 (0)	064,80		36,73 (0)	056,50	
65,111 (4)	041,64		37,449 (3)	051,61	
66,11 (0)	033,82		61,489 (3)	25889,43	
69,39 (0)	008,00		64,249 (3)	870,95	
92,45 (0)	27828,22		64,367 (3)	870,15	
97,05 (0)	792,70		70,164 (2)	831,40	
97,430 (6)	789,72		70,40 (0)	829,83	
97,73 (3)	787,42		76,190 (0)	791,243	$1s - 4p_1$
98,931 (0)	780,91		83,527 (1)	742,52	
3602,852 (4)	747,90		83,674 (1)	741,54	
05,535 (2)	727,25		88,367 (2)	710,477	$1s - 4p_2$
08,285 (5)	706,13		92,206 (2)	685,12	
10,86 (0)	686,34		96,52 (0)	656,65	
14,989 (2)	654,75		96,978 (7)	653,67	
18,161 (3)	630,50	vbr. s.[1])	97,34 (0)	651,31	
18,549 (0)	627,54		3900,09 (0)	633,22	
22,691 (2)	595,95		04,806 (3)	602,24	
24,44 (0)	582,63		06,933 (4)	588,30	
30,620 (1)	535,69		10,305 (0)	566,24	
30,710 (1)	535,00		25,12 (0)	469,74	
41,332 (4)	454,68		25,583 (6)	466,74	
43,77 (0)	436,32		25,94 (0)	464,41	
51,073 (3)	381,44		38,263 (1)	384,74	
55,42 (0)	348,90		55,923 (4)	271,43	
56,667 (1)	339,52		59,495 (5)	248,63	
56,745 (1)	338,97		59,87 (0)	246,25	

1) vbr. s. = verbreitert aber scharf.

Tabelle 1 (Fortsetzung).

λ_{Luft}	$\nu_{Vak.}$	Serien-bezeichnung	λ_{Luft}	$\nu_{Vak.}$	Serien-bezeichnung
3965,187 (6)	25212,38		4221,119 (3)	23683,75	
65,54 (0)	210,13		32,188 (6)	621,81	
67,212 (1)	199,52	vbr. s.	34,408 (5)	609,43	
73,77 (0)	157,90		41,973 (2)	567,33	vbr. s.
74,239 (6)	154,96		64,15 (0)	444,76	
74,60 (0)	152,66		64,675 (10)	441,87	
77,534 (0)	134,12		65,08 (0)	439,64	
78,000 (5)	131,18		65,26 (0)	438,67	
93,863 (1)	031,36		71,744 (2)	403,08	
4001,682 (4)	24982,46		75,37 (0)	383,25	
06,537 (6)	952,18		76,56 (0)	376,73	
06,772 (2)	950,72		77,100 (9)	373,78	
15,058 (1)	899,23		79,33 (0)	361,62	
18,27 (0)	879,35		83,689 (0)	337,82	
23,540 (2)	846,74		84,229 (0)	334,88	
23,624 (2)	846,22		87,43 (0)	317,45	
25,67 (2)	833,58	u.	87,80 (0)	315,43	
28,43 (0)	816,59		88,350 (7)	312,46	
28,63 (0)	815,37		88,755 (1)	310,26	
35,119 (1)	775,44		92,008 (3)	292,59	
39,32 (0)	749,65		94,922 (1)	276,79	
39,841 (9)	746,49		95,994 (1)	270,98	
40,21 (0)	744,23		96,070 (1)	270,57	
43,422 (5)	724,57		97,514 (2)	262,74	
47,184 (4)	701,59		99,879 (1)	249,95	
53,62 (0)	662,34		4300,636 (6)	245,86	
53,956 (3)	660,32		06,477 (1)	214,33	
67,958 (6)	575,44		07,942 (1)	206,44	
68,773 (6)	570,52		11,20 (0)	188,89	
69,15 (0)	568,21		12,778 (1)	180,41	
81,471 (4)	494,07		23,61 (0)	122,32	
4108,232 (0)	334,53		26,315 (2)	107,89	
19,288 (1)	269,22		30,239 (4)	086,95	
32,003 (2)	194,54		35,411 (1)	059,40	
51,267 (4)	082,27		39,119 (1)	039,70	
51,981 (1)	078,12		40,00 (0)	035,02	
58,610 (4)	039,74	vbr. s. fällt	56,575 (0)	22947,39	
		zusammen	62,70 (0)	915,17	
		mit A-Linie	63,275 (9)	912,15	
63,243 (3)	012,99		63,69 (0)	909,97	
73,533 (3)	23953,79		73,018 (6)	861,10	
87,578 (1)	873,45		73,43 (0)	858,91	
93,198 (2)	841,45	vbr. s. fällt	84,428 (5)	801,61	
		zus. mit	86,566 (0)	790,50	
		Rb^+-Linie	88,764 (2)	779,08	
4212,79 (0)	730,57		96,909 (3)	736,88	
13,129 (6)	728,67		97,994 (2)	731,28	
19,516 (0)	692,75		99,495 (4)	723,52	
20,571 (0)	686,83		4403,854 (4)	701,03	

Tabelle 1 (Fortsetzung).

λ_{Luft}	$\nu_{Vak.}$	Serien-bezeichnung	λ_{Luft}	$\nu_{Vak.}$	Serien-bezeichnung
4405,253 (7)	22693,82		4605,13 (0)	21708,83	
05,69 (0)	691,56		10,505 (2)	683,55	
10,208 (4)	668,33		12,175 (1)	675,69	
11,119 (1)	663,64		16,01 (2)	657,69	
16,09 (0)	638,13		16,13 (3)	657,19	
24,046 (2)	597,42		16,28 (3)	656,41	
25,663 (4)	589,17		20,594 (1)	636,20	
35,708 (4)	538,01		23,091 (4)	624,51	vbr. s.
36,06 (0)	536,21		28,338 (1)	600,00	
44,004 (2)	495,94	vbr. s.	37,715 (0)	556,32	
47,649 (2)	477,50		46,508 (5)	515,53	
50,785 (1)	461,66		56,538 (3)	469,19	vbr. s.
57,680 (3)	426,92		65,51 (0)	427,90	
69,09 (0)	369,68		66,887 (1)	421,58	
69,979 (1)	365,22		70,280 (4)	406,02	
77,52 (0)	327,57		95,610 (1)	290,55	
89,14 (0)	269,75		4716,09 (0)	198,08	
89,27 (0)	269,13		23,12 (0)	166,55	
93,660 (2)	247,36		32,975 (4)	122,47	
96,758 (3)	232,03		63,616 (5)	20986,61	
99,172 (1)	220,10		86,363 (3)	886,87	
99,771 (1)	217,14		95,64 (0)	846,46	
4500,92 (0)	211,45		4808,42 (0)	808,38	
01,525 (7)	208,49		30,161 (6)	697,48	
01,98 (0)	206,24		51,583 (1)	606,09	
02,56 (0)	203,36		63,57 (0)	555,32	
06,705 (3)	182,96		64,08 (0)	553,13	
06,834 (2)	182,32		70,024 (6)	528,06	
22,846 (3)	103,80		79,83 (1)	486,81	
25,59 (0)	090,41		79,95 (0)	486,32	
26,12 (0)	087,79		80,19 (1)	485,30	
26,725 (7)	084,85		95,148 (0)	422,71	
27,19 (0)	082,55		4910,03 (0)	360,81	
32,500 (2)	056,71		52,835 (6)	184,84	
38,942 (6)	025,41		54,57 (0)	177,78	
39,40 (0)	023,17		72,593 (5)	104,64	
50,867 (0)	21967,70		81,654 (1)	068,07	
55,355 (4)	946,05	vbr. $1s-3p_1$, fällt zus. mit Cs^+-Linie	5001,641 (1)	19987,88	
			12,979 (1)	942,67	
			35,713 (0)	852,64	
63,12 (0)	908,69		41,828 (1)	828,56	
72,611 (2)	863,24		42,08 (0)	827,59	
91,32 (0)	774,13		43,800 (6)	820,81	
92,85 (0)	766,87		52,696 (3)	785,91	
93,177 (3)	765,343	$1s-3p_2$	59,866 (3)	757,88	
93,66 (0)	763,07		80,103 (1)	679,17	
4603,11 (0)	718,37		81,773 (2)	672,70	
03,755 (10)	715,33		96,604 (4)	615,46	
04,24 (0)	713,04		5169,408 (1)	339,20	

Tabelle 1 (Fortsetzung).

λ_{Luft}	$\nu_{Vak.}$	Serienbezeichnung	λ_{Luft}	$\nu_{Vak.}$	Serienbezeichnung
5209,44 (2)	19190,58		5984,393 (2)	16705,52	
09,62 (2)	189,95		6010,485 (2)	632,996	$2p_2 - 6d_2$
09,73 (1)	189,51		34,107 (0)	567,883	$2p_1 - 5s$
27,002 (8)	126,12		76,738 (2)	451,65	
49,373 (6)	044,61		98,74 (0)	392,31	
63,21 (0)	18994,53		6128,619 (4)	312,38	
74,044 (4)	955,52		50,681 (1)	253,88	
82,25 (0)	926,06		51,39 (0)	252,01	
5306,609 (3)	839,20		6213,103 (2)	090,576	
48,95 (3)	690,07		17,587 (0)	078,972	$2p_1 - 6d_2$
49,16 (3)	689,34		42,999 (1)	013,52	
49,31 (2)	688,81		6335,89 (0)	15778,74	
58,29 (0)	657,51		54,571 (1)	732,364	
58,53 (0)	656,65		6403,48 (0)	612,20	
70,979 (6)	613,42		05,23 (0)	607,93	
80,800 (1)	579,45		19,541 (2)	573,14	
5402,793 (4)	503,82		53,51 (0)	491,16	
07,35 (0)	488,23		56,349 (1)	484,36	
19,687 (5)	446,14		95,528 (3)	390,96	
64,02 (0)	296,49		6506,254 (1)	365,59	
66,012 (0)	289,805	$2p_2 - 8d_2$	36,440 (3)	294,63	
5507,174 (2)	153,10		86,539 (1)	178,296	$2p_1 - 4s$
55,63 (0)	17994,78		6624,40 (0)	091,55	
63,019 (7)	970,87		27,77 (0)	083,87	
63,73 (0)	968,59		46,564 (3)	041,22	
79,033 (0)	919,29		6723,273 (3)	14869,612	$2p_2 - 5d_2$
85,628 (1)	898,13		24,476 (3)	866,95	
92,857 (0)	875,00		6824,86 (0)	648,28	$3d_2 - 7f_2$
5628,384 (0)	762,17		50,11 (0)	594,28	
35,197 (0)	740,697	$2p_1 - 8d_1$	70,46 (1)	551,06	$3d_1 - 7f_1$
63,997 (1)	650,490	$2p_2 - 7d_2$	92,42 (0)	504,69	
5814,181 (3)	194,57		6955,519 (4)	373,12	
31,159 (5)	144,51		73,313 (3)	336,439	$2p_1 - 5d_1$
44,26 (0)	106,08		79,681 (3)	323,36	
45,127 (1)	103,54	$2p_1 - 7d_1$	83,469 (1)	315,589	
45,895 (0)	101,29		7085,72 (0)	109,01	
63,701 (1)	049,36		7121,18 (0)	038,75	
67,82 (0)	037,39		30,532 (1)	020,34	
86,561 (1)	16983,15		49,554 (2)	13983,04	
5925,651 (5)	871,12		60,88 (0)	960,93	
26,42 (0)	868,91		88,32 (0)	907,63	
35,24 (0)	843,86		7205,99 (0)	873,54	
46,980 (1)	810,61		28,59 (0)	830,15	$3d_2 - 6f_2$
50,175 (1)	801,58		48,95 (0)	791,31	
58,07 (0)	779,32		80,00 (0)	732,48	$3d_1 - 6f_1$
77,141 (1)	725,78				

den beiden sehr schwachen D-Linien die unscharfen Balmerlinien H_α, H_β und H_γ, ferner 6 Rb-Funkenlinien und 9 Argon-

linien geringer Intensität, welche offenbar von Verunreinigungen des Metalls und des Gases herrühren.

Interesse verdienen zunächst die Serienlinien des Bogenspektrums. Da sie scharf waren, hat sie Verf. gemessen. Sie sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Tabelle 2.

λ_{Luft}	$\nu_{Vak.}$	Serienbezeichnung	Bemerkungen
		Hauptserie.	
4593,177 (3)	21765,343	$1s - 3p_2$	
4555,355 (4)	21946,053	$1s - 3p_1$	fällt zus. mit Cs^+-Linie
3888,367 (2)	25710,477	$1s - 4p_2$	
3876,190 (0)	25791,243	$1s - 4p_1$	
		1. Nebenserie.	
6983,469 (1)	14315,589	$2p_1 - 5d_2$	
6973,313 (3)	14336,439	$2p_1 - 5d_1$	$2p_2 - 2p_1 = 554{,}023$
6723,273 (3)	14869,612	$2p_2 - 5d_2$	
6217,587 (0)	16078,972	$2p_1 - 6d_2$	
6213,103 (2)	16090,576	$2p_1 - 6d_1$	$2p_2 - 2p_1 = 554{,}024$
6010,485 (2)	16632,996	$2p_2 - 6d_2$	
—	—	$2p_1 - 7d_2$	
5845,127 (1)	17103,540	$2p_1 - 7d_1$	
5663,997 (1)	17650,490	$2p_2 - 7d_2$	
—	—	$2p_1 - 8d_2$	
5635,197 (0)	17740,697	$2p_1 - 8d_1$	
5466,012 (0)	18289,805	$2p_2 - 8d_2$	
		2. Nebenserie.	
6586,539 (1)	15178,296	$2p_1 - 4s$	
6354,571 (1)	15732,364	$2p_2 - 4s$	$2p_2 - 2p_1 = 554{,}068$
6034,107 (0)	16567,883	$2p_1 - 5s$	
—	—	$2p_2 - 5s$	
		Bergmannserie.	
7280,00 (0)	13732,48	$3d_1 - 6f_1$	
—	—	$3d_1 - 6f_2$	
7228,59 (0)	13830,15	$3d_2 - 6f_2$	
6870,46 (1)	14551,06	$3d_1 - 7f_1$	
—	—	$3d_1 - 7f_2$	
6824,86 (0)	14648,28	$3d_2 - 7f_2$	

Aus den Nebenserien wurde die Differenz $2p_2 - 2p_1 = 554{,}038\ cm^{-1}$ berechnet in guter Übereinstimmung mit

K. W. Meissner[1]), der interfermoetrisch den Wert 554,042 findet. Aus den Intensitätsangaben (die Bogenlinien erscheinen durchweg mit geringer Intensität) ersieht man die Folgerichtigkeit des Intensitätsverlaufs. Die Linien $(p_1 d_1)$ (Übergang $3 \to 2$ für die innere Quantenzahl j) sind sämtlich ein wenig stärker als die Linien $(p_2 d_2)$ (Übergang $2 \to 1$), dagegen $(p_1 d_2)$ (Übergang $2 \to 2$) bedeutend schwächer im Einklange mit Sommerfelds Intensitätsregel.[2])

Die Glieder $2p_1 - 7d_2$ und $2p_1 - 8d_2$ sind auf der Platte schwach angedeutet, aber nicht meßbar.

Für die übrigbleibenden, durchweg scharfen 361 Linien des Funkenspektrums sind bisher keine Gesetzmäßigkeiten bekannt. Bei der Messung des Spektrums fielen zunächst 4 Linien durch ähnliche Struktur auf. Jede dieser Linien ist dreifach, die Trennung jedoch nur in den Spitzen meßbar. Es sind die folgenden:

Tabelle 3.

	λ_{Luft}	$\nu_{\text{Vak.}}$	$\Delta\nu$
(1)	4616,01 (2)	21657,69	0,50
	4616,13 (3)	21657,19	0,78
	4616,28 (3)	21656,41	
(2)	4879,83 (1)	20486,81	0,49
	4879,95 (0)	20486,32	1,02
	4880,19 (1)	20485,30	
(3)	5209,44 (2)	19190,58	0,63
	5209,62 (2)	19189,95	0,44
	5209,73 (1)	19189,51	
(4)	5348,95 (3)	18690,07	0,73
	5349,16 (3)	18689,34	0,53
	5349,31 (2)	18688,81	

Man erkennt, daß Aufspaltung $(\Delta\nu)$ und Intensitätsverlauf in den beiden ersten Gliedern (1) und (2) innerhalb der hier erreichten Meßgenauigkeit sich entsprechen, ebenso in den beiden letzten Gliedern (3) und (4) und ferner,

1) K. W. Meissner, Ann. d. Phys. 65. S. 378. 1921.

2) A. Sommerfeld, „Atombau und Spektrallinien", 3. Aufl. S. 447. Braunschweig 1922, Vieweg.

daß die Glieder (1) und (2) nach Aufspaltung und Intensität umgekehrt gelagert sind wie die Glieder (3) und (4). Das gibt folgendes geometrische Bild:

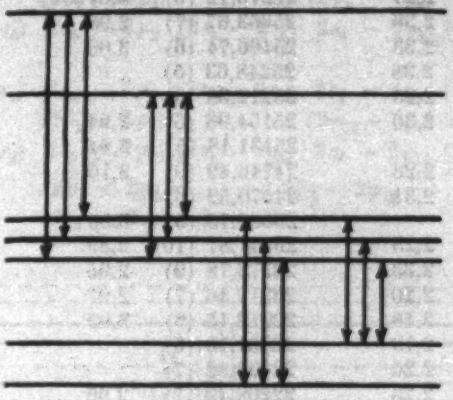


Fig. 1

Die Liniengebilde entstehen also dadurch, daß ein eng aufgespaltener dreifacher Term mit je zwei anderen Termen kombiniert, die höher bzw. tiefer liegen als dieser, wobei die Kombinationsgewichte der beiden stärker ausgezogenen mittleren Niveaus der Fig. 1 etwas größer sind als das des dritten Niveaus.

Außerdem zeigte eine ganze Reihe meist starker Linien auf jeder Seite je einen schwachen Begleiter, während andere über das ganze Spektrum verteilte starke Linien diese Satelliten nicht haben. Der kurzwelligere Satellit liegt 3 cm^{-1}, der langwelligere 2,2 cm^{-1} von der Hauptlinie entfernt. Die Begleiter erscheinen je nach Intensität der Hauptlinien bei kurzer oder erst bei langer Exposition. Reinheimmer[1]) findet ähnlich gelagerte Satelitten im Rb-Funkenspektrum. Das Nähere zeigt Tab. 4.

Endlich wurden zwei Liniengruppen analysiert, die in noch zu erläuternder Weise miteinander zusammenhängen und die 51 meist stärkere Linien des Spektrums enthalten. Diese Gruppen geben die Möglichkeit eines qualitativen Vergleiches mit den Spektren der Edelgase, insbesondere Neon.[2]) Der

1) H. Reinheimmer, Ann. d. Phys. **74**. S. 162. 1923.
2) F. Paschen, Ann. d. Phys. **60**. S. 405 1919 u. **63**. S. 201. 1920.

Tabelle 4.

27787,42 (0)	2,30	27789,72 (6)	2,98	27792,72 (0)	
27302,03 (0)	2,25	27304,28 (6)	2,97	27307,25 (0)	
26270,85 (0)	2,27	26273,12 (6)	3,01	26276,13 (0)	
25651,31 (0)	2,36	25653,67 (7)	2,98	25656,65 (0)	
25464,41 (0)	2,33	25466,74 (6)	3,00	25469,74 (0)	
25246,25 (0)	2,38	25248,63 (5)		—	
25210,13 (0)	2,25	25212,38 (6)		—	
25152,66 (0)	2,30	25154,96 (6)	2,94	25157,90 (0)	
—		25131,18 (5)	2,94	25134,12 (0)	
24744,23 (0)	2,26	24746,49 (9)	3,16	24749,65 (0)	
24568,21 (0)	2,31	24570,52 (6)		—	
—		23683,75 (3)	3,08	23686,83 (0)	
23439,64 (0)	2,23	23441,87 (10)	2,89	23444,76 (0)	
23371,45 (0)	2,33	23373,78 (9)	2,95	23376,73 (0)	
23310,26 (1)	2,20	23312,46 (7)	2,97	23315,43 (0)	
22909,97 (0)	2,18	22912,15 (9)	3,02	22915,17 (0)	
22858,91 (0)	2,19	22861,10 (6)		—	
22691,56 (0)	2,26	22693,82 (7)		—	
22206,24 (0)	2,25	22208,49 (7)	2,96	22211,45 (0)	
22082,55 0)	2,30	22084,85 (7)	2,94	22087,79 (0)	
22023,17 (0)	2,24	22025,41 (6)		—	
21713,04 (0)	2,29	21715,33 (10)	3,04	21718,37 (0)	
17968,59 (0)	2,28	17970,87 (7)		—	
16868,91 (0)	2,21	16871,12 (5)		—	

hier durchgeführte Vergleich läuft darauf hinaus, daß sich zeigen läßt, daß die Linien des Neonspektrums sich in ganz bestimmter Weise in ein numerisches und graphisches Schema einordnen lassen und daß für 51 Linien des Cs^+-Spektrums die gleiche Anordnung möglich ist. Wir führen dies zunächst für Neon durch. (Vgl. Tab. 5a u. 5b.)

In dem Nebenserienschema der Tab. 5a sind die Schwingungszahlen so angeordnet, daß die Zahlen von oben nach

Tabelle 5a.

Nebenserien-Schema.

$\ldots\ 2p_1 - 4s_5$	$(4s_5 - 4s_4)$	$2p_1 - 4s_4$	$\ldots\ 2p_1 - 4s_2$	$(4s_2 - 4d_6)$	$2p_1 - 4d_5 \ldots$
$(2p_2 - 2p_1)$		$(2p_2 - 2p_1)$	$(2p_2 - 2p_1)$		$(2p_2 - 2p_1)$
$\ldots\ 2p_2 - 4s_5$	$(4s_5 - 4s_4)$	$2p_2 - 4s_4$	$\ldots\ 2p_2 - 4s_2$	$(4s_2 - 4d_6)$	$2p_2 - 4d_5 \ldots$
$\vdots$		$\vdots$	$\vdots$		$\vdots$
$\ldots\ 2p_9 - 4s_5$	$(4s_5 - 4s_4)$	$2p_9 - 4s_4$	$\ldots\ 2p_9 - 4s_2$	$(4s_2 - 4d_6)$	$2p_9 - 4d_5 \ldots$
$(2p_{10} - 2p_9)$		$(2p_{10} - 2p_9)$	$(2p_{10} - 2p_9)$		$(2p_{10} - 2p_9)$
$\ldots\ 2p_{10} - 4s_5$	$(4s_5 - 4s_4)$	$2p_{10} - 4s_4$	$\ldots\ 2p_{10} - 4s_2$	$(4s_2 - 4d_6)$	$2p_{10} - 4d_5 \ldots$

$$2p_1 < 2p_2 < \ldots < 2p_9 < 2p_{10}$$

$$\ldots 4s_5 \| > 4s_4 \| > \ldots \| > 4s_2 \| > 4d_6 \ldots$$

Tabelle 5b.

Hauptserien-Schema.

$2s_2 - 2p_1$	$(2s_3 - 2s_2)$	$2s_3 - 2p_1$	$(2s_4 - 2s_3)$	$2s_4 - 2p_1$	$(2s_5 - 2s_4)$	$2s_5 - 2p_1$	
$2p_2 - 2p_1)$		$(2p_3 - 2p_1)$		$(2p_2 - 2p_1)$		$(2p_3 - 2p_1)$	
$2s_2 - 2p_2$	$(2s_3 - 2s_2)$	$2s_3 - 2p_2$	$(2s_4 - 2s_3)$	$2s_4 - 2p_2$	$(2s_5 - 2s_4)$	$2s_5 - 2p_2$	
⋮		⋮		⋮		⋮	
$2s_2 - 2p_9$	$(2s_3 - 2s_2)$	$2s_3 - 2p_9$	$(2s_4 - 2s_3)$	$2s_4 - 2p_9$	$(2s_5 - 2s_4)$	$2s_5 - 2p_9$	
$2p_{10} - 2p_9)$		$(2p_{10} - 2p_9)$		$(2p_{10} - 2p_9)$		$(2p_{10} - 2p_9)$	
$2s_2 - 2p_{10}$	$(2s_3 - 2s_2)$	$2s_3 - 2p_{10}$	$(2s_4 - 2s_3)$	$2s_4 - 2p_{10}$	$(2s_5 - 2s_4)$	$2s_5 - 2p_{10}$	

$$2p_1 < 2p_2 < \ldots < 2p_9 < 2p_{10}$$

$$2s_2 < 2s_3 < 2s_4 < 2s_5$$

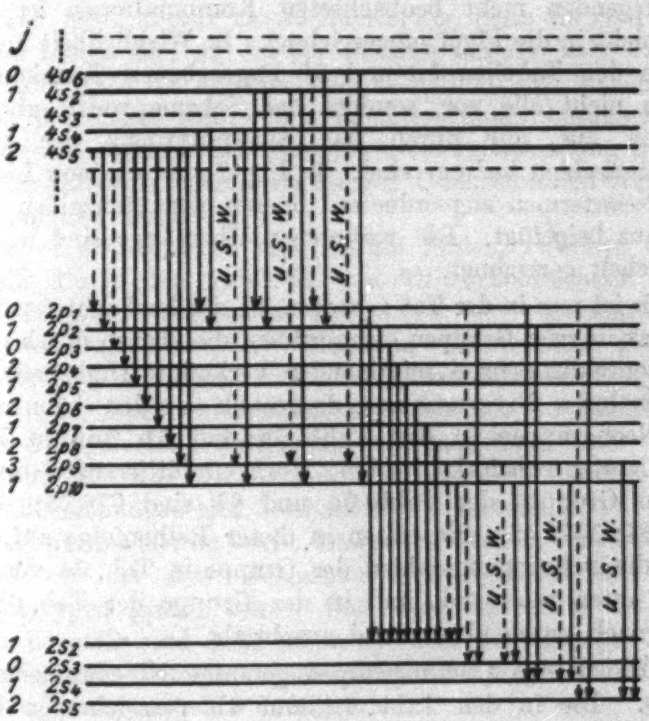


Fig. 2.

unten wachsen und dabei sowohl zwischen 2 Horizontalreihen wie zwischen 2 Vertikalreihen stets die gleichen Differenzen auftreten. Die Horizontaldifferenzen sind die $2p_i - 2p_k$, die in der Reihenfolge $(2p_2 - 2p_1)$, $(2p_3 - 2p_2) \ldots . (2p_{10} - 2p_9)$ vorkommen. Diese Differenzen treten aber noch ein zweites

Mal im Spektrum zwischen den ersten Gliedern der Hauptserien auf und zwar in derselben Reihenfolge $(2p_2 - 2p_1)$ $(2p_3 - 2p_2) \ldots . (2p_{10} - 2p_9)$, wenn man, wie in dem Hauptserienschema der Tab 5b, die Schwingungszahlen von oben nach unten abnehmend hinschreibt. Diesen Sachverhalt liest man unmittelbar aus Fig. 2 ab, die das numerische Schema der Tabellen 5a und 5b graphisch darstellt und in der die Linien des Nebenserienschemas durch Übergänge aus den höheren Niveaus in die mittleren p-Niveaus, die Linien des Hauptserienschemas durch Übergänge aus den mittleren p-Niveaus in die tieferen s-Niveaus entstehen. Die im Ultrarot liegenden nicht beobachteten Kombinationen $2p_4 - 8s_2$ sind nicht in die Figur eingezeichnet. In Wirklichkeit kommen die in den Tabellen 5a und 5b angegebenen Termkombinationen nicht alle vor, sondern das Schema weist erhebliche Lücken auf, die durch das Auswahlprinzip der inneren Quantenzahlen bedingt sind. In Fig. 2 sind die von Landé[1]) den Neontermen zugeordneten inneren Quantenzahlen j den Niveaus beigefügt. Die verbotenen Übergänge sind in Fig. 2 gestrichelt gezeichnet.

Es ist nun in der Tat gelungen, 51 der beobachteten Linien des Cs^+ in zwei Gruppen einzuordnen, die ebenso durch gleiche Horizontaldifferenzen miteinander verknüpft sind und durch ein analoges Niveauschema dargestellt werden können, wie die Neongruppen in den Tabb. 5a und 5b und in Fig. 2. Die häufig wiederkehrenden Horizontaldifferenzen in den beiden Gruppen der Tabb. 6a und 6b sind 776,25; 882,12; 1017,84; 1571,42. Sie treten in dieser Reihenfolge auf, wenn man die Schwingungszahlen der Gruppe in Tab. 6a von oben nach unten wachsend, und in der Gruppe der Tab. 6b von oben nach unten abnehmend anschreibt.

Das zu den Cäsiumgruppen gehörige Niveauschema gibt Fig. 3. Die in den Tabb. 6a und 6b verzeichneten Linien entstehen durch Übergänge aus den höheren in die mittleren bzw. aus den mittleren in die tieferen Niveaus. Es wurde versucht, den Niveaus der Fig. 3 innere Quantenzahlen j derart zuzuordnen, daß erlaubte und verbotene Übergänge durch das Auswahlprinzip der inneren Quantenzahlen erklärt

1) A. Landé, Physik. Zeitschr. 22. S. 417. 1921.

werden. Nach einigem Probieren wurde die Zuordnung gefunden, die in Fig. 3 mitgeteilt ist. Durch diese Zuordnung werden sämtliche Übergänge und Lücken erklärt bis auf 3 Linien, (in Tab. 6a mit o bezeichnet), die erscheinen sollten, aber fehlen, wahrscheinlich wegen zu geringer Intensität. Statt der beiden Quantenzahlen 1 (in der Fig. 3 oben links) kann man auch den beiden Niveaus die daneben stehenden eingeklammerten Zahlen 3 zuordnen. Tut man das, so fehlt eine Linie, die nach dem Auswahlprinzip erscheinen sollte und zwei Linien ν 23567,33 und ν 26409,65 sind zu viel und passen nicht in das Schema. Der letztere Grund spricht aber nicht unbedingt gegen unsere zweite Zuordnung, denn die zwei überzähligen Linien sind die beiden einzigen unserer Tab. 6a, die wenig konstante $\Delta\nu$ ergeben und deshalb in der Tabelle als fraglich bezeichnet sind. Wir möchten daher bezüglich der Numerierung dieser beiden Niveaus keine Entscheidung treffen, da eine eindeutige Zuordnung innerer Quantenzahlen vorläufig nicht möglich erscheint.

Tab. 7 enthält noch eine Anzahl Linien, zwischen denen ebenfalls die in den Tabb. 6a und 6b vorkommenden Horizontaldifferenzen vorhanden sind. Da aber jedesmal eine dritte, nach größeren oder kleineren Wellenzahlen gelegene Anschlußlinie, die eine zweite Horizontaldifferenz ergeben würde, fehlt, läßt sich noch nicht entscheiden, in welcher der beiden Gruppen diese Differenzen unterzubringen sind.

Multipletts von der Art, welche Landé[1]) kürzlich nach Intervallbeziehungen und Zeemaneffekt behandelt hat, konnten im Cs-Funkenspektrum nicht analysiert werden. Tatsächlich müssen wir bei den edelgasähnlichen Spektren auf neue Multiplettypen gefaßt sein. Daß auch bei Neon die Multipletts neuartig sind, geht schon aus dem Versagen der Intervallregel hervor; innerhalb jedes Multipletts folgen die Wellenzahlen scheinbar regellos aufeinander.

Endlich wurden im roten Xenonspektrum zwei Liniengruppen analysiert, welche eine ähnliche Struktur haben, wie die in den Tabb. 5a, 5b und 6a, 6b mitgeteilten und in den Figg. 2 und 3 graphisch dargestellten Neon- und Cs^+-Gruppen. Sie sind in Tabb. 8a und 8b wiedergegeben und in Fig. 4 ver-

1) A. Landé, Zeitschr. f. Phys. 15. S. 189. 1923.

Tabelle

18446,14 (5)	393,06	18839,20 (3)	2566,82	21406,02 (4)	619,39	22025,41 (6)
		776,26		776,30		776,20
0		19615,46 (4)	2566,86	22182,32 (2)	619,29	22801,61 (5)
						882,14
20104,64 (5)		—		—		23683,75 (3)
1017,83						1017,84
21122,47 (4)	393,06	21515,53 (5)	2566,74	24082,27 (4)	619,32	24701,59 (4)
1571,35		1571,42		1571,40		1571,53
22693,82 (7)	393,13	23086,95 (4)	2566,72	25653,67 (7)	619,45	26273,12 (6)

Tabelle

17049,36 (1)	921,51	17970,87 (7)	1849,94	19820,81 (6)
		776,30		776,20
—		17194,57 (3)	1850,04	19044,61 (6)
		882,19		
15390,96 (3)	921,42	16312,38 (4)		—
1017,84		1017,75		
14373,12 (4)	921,51	15294,63 (3)	1849,88	17144,61 (6)
				1571,37
				15573,14 (2)

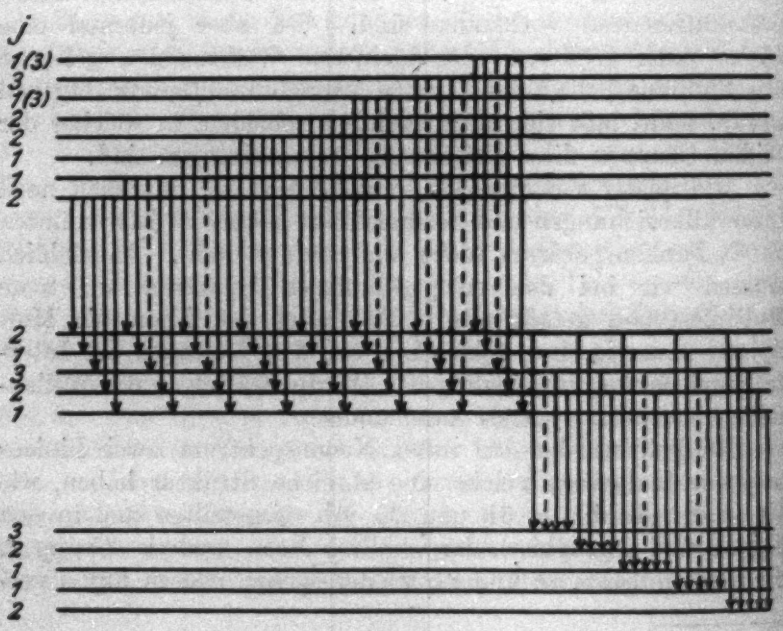


Fig. 8.

6 a.

510,80	22536,21 (0) 776,25	254,29	22790,50 (0) 776,83	121,65	22912,15 (9)	2721,07	25633,22 (0) 776,43
510,85	23312,46 (7) 882,08	254,87	23567,33 ?(2)		—		26409,65 ? (5)
510,79	24194,54 (2) 1017,84		—		24570,52 (6) 1017,78		—
510,79	25212,38 (6) 1571,45	254,36	25466,74 (6)	121,56	25588,30 (4)	2721,21	28309,51 (0)
510,71	26783,83 (2)		o		—		o

6 b.

3040,29	22861,10 (6) 776,25	512,60	23373,78 (9) 776,36
3040,24	22084,85 (7)	512,57	22597,42 (2) 882,09
	—		21715,33 (10) 1017,85
3040,33	20184,84 (6) 1571,42	512,64	20697,48 (6) 1571,36
3040,28	18613,42 (6)	512,70	19126,12 (8)

Tabelle 7.

20104,64 (5)	776,25 + 882,12				21763,07 (0)
22182,96 (3)	776,25 + 882,12				23841,45 (2)
21122,47 (4)	776,25 + 882,12 + 1017,84				23798,79 (0)
26173,80 (3)	776,25 + 882,12 + 1017,84				28850,16 (0)
15091,55 (0)	776,25 + 882,12 + 1017,84 + 1571,42				19339,20 (1)
22915,17 (0)	776,25 + 882,12 + 1017,84 + 1571,42				27162,86 (2)
23334,88 (0)	776,25 + 882,12 + 1017,84 + 1571,42				27582,63 (0)
23438,67 (0)	776,25 + 882,12 + 1017,84 + 1571,42				27686,34 (0)
18153,10 (2)	882,12 + 1017,84 + 1571,42				21624,51 (4)
18955,52 (4)	882,12 + 1017,84 + 1571,42				22426,92 (3)
21427,90 (0)	882,12 + 1017,84 + 1571,42				24899,23 (1)
21683,55 (2)	882,12 + 1017,84 + 1571,42				25154,96 (6)
14594,28 (0)		1017,92			15612,20 (0)
19828,56 (1)		1017,90			20846,46 (0)
22232,03 (3)		1017,92			23249,95 (1)
22426,92 (3)		1017,84			23444,76 (0)
23728,67 (6)		1017,82			24746,49 (9)
23798,79 (0)		1017,80			24816,59 (0)
24724,82 (3)		1017,70			25742,52 (1)
20485,28 (3)				1571,42	22056,71 (2)
21831,66 (1)				1571,43	23403,08 (2)
25199,52 (1)				1571,41	26770,93 (4)

Tabelle

11335,6 (6) 641,8	1065,9	12401,5 (1) 642,4	677,3	13078,8 (1) 643,6		—		—
11977,4 (3) 116,3	1066,5	13043,9 (0)	678,5	13722,4 (3)	804,1	14526,5 (3) 116,8	3048,4	17574,9 (1 120,7
12093,7 (1)		—		—		14643,3 (1) 216,1	3052,3	17695,6 (0 215,0
—		13379,5 (1)		—		14859,4 (3)	3051,2	17910,6 (1
—		—		16218,5 (2)		—		—

Tabelle 8b.

—		25153,6 (3) 643,4
14643,3 (1) 116,8	9866,9	24510,2 (10)
14526,5 (3)		—
—		24176,3 (1)
12144,9 (15)		—

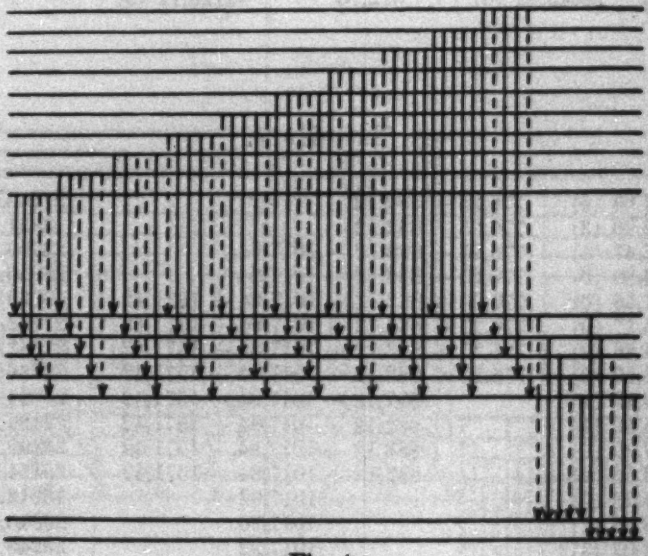


Fig. 4.

anschaulicht. Da die Genauigkeit der Balyschen Xenonmessungen nicht sehr groß ist[1]), ist die Konstanz der $\Delta\nu$ mäßig.

1) Vgl. L. A. Sommer, Zeitschr. f. Phys. 13. S. 85. 1923.

8a.

	17165,8 (1)	2716,3	19882,1 (2)		—		20699,43 (4)	3626,5	24325,9 (5)
	646,3						645,5		
237,2	17812,1 (0)		—		21284,16 (7)	60,7	21344,9 (1)		—
					117,53		114,1		
	—		20641,5 (2)	760,2	21401,69 (10)	57,3	21459,0 (1)	3626,0	25085,5 (3)
			217,8		217,29		218,1		217,4
	—		20859,7 (1)	760,3	21618,98 (15)	58,1	21677,1 (2)	3625,8	25302,9 (10)
					2162,8		2162,4		
	20306,15 (6)		—		23781,8 (2)	57,7	23839,5 (8)		—

Wie Fig. 4 zeigt, kombiniert ein fünffacher Term mit den Differenzen 648, 117, 217, 2162 mit höher- und tieferliegenden Termen, was in den Gruppen dadurch zum Ausdruck kommt, daß sie durch die genannten Horizontaldifferenzen miteinander verknüpft sind.

Diese Analogien zwischen dem Bau des Neon- und Xenonspektrums einerseits und dem Cäsiumfunkenspektrum andererseits weisen mit Deutlichkeit darauf hin, daß die drei Spektren gleiche Struktur haben, und damit ist, wenn auch zunächst nur qualitativ, eine Bestätigung des Sommerfeld-Kosselschen Verschiebungssatzes gegeben.

Im Laufe dieser Untersuchungen erschien eine Arbeit von Zeeman[1]) über den Vergleich des Funkenspektrums von Kalium mit dem roten Argonspektrum. Zeeman ordnet die Mehrzahl der Kaliumlinien in eine Gruppe, deren Glieder aus Quadrubletts bestehen, welche ungefähr die gleichen Schwingungsdifferenzen haben wie die Quadrubletts einer von Kayser, Rydberg und Paulson entdeckten Argongruppe. Wir legen dieser ungefähren Übereinstimmung der Schwingungsdifferenzen in beiden Gruppen keine physikalische Bedeutung bei, sondern erwarten im Sinne des Sommerfeld-Kosselschen Verschiebungssatzes, daß beim Übergang von Bogen- zu Funkenbedingungen die Termwerte und damit die Schwingungsdifferenzen sich in einem Maße vergrößern, welches im wesentlichen durch die Erhöhung von R auf $4R$ in den Serienformeln gegeben ist. Wenn sich unsere Vermutung bestätigen sollte, daß die mittleren Niveaus in den Figg. 3 und 4 in Analogie zum Neonspektrum $2p_t$-Terme des Cs^+ bzw. Xe sind, so könnte man die Differenzen $2p_i - 2p_k$ mitein-

1) P. Zeeman u. H. W. J. Dik, Amsterd. Akad. d. Wiss. 1922.

ander vergleichen. Eine Handhabe hierzu würde der Umstand bieten, daß bei der Untersuchung der beiden Spektren auf Linienpaare die konstanten Differenzen 977 (= 643 + 117 + 217) im Xenon und 2676,21 (= 776,25 + 882,12 + 1017,84) im Cäsium besonders deutlich hervortraten und den Ausgangspunkt zur Aufstellung der Xe- bzw. der Cs^+-Gruppen bildeten, in die sie als Horizontaldifferenzen eingehen. Unter der Annahme, daß es sich hier um homologe $2p_t$-Differenzen handelt, ist die Vergrößerungszahl 2676,21 : 977 = 2,7. Bemerkenswert erscheint, daß dieser Quotient sich noch dreimal beim Vergleich der Cs^+- und Xe-Horizontaldifferenzen ergibt: 1658,37 (= 776,25 + 882,12) : 643 = 2,6; 882,12 : 334 (117 + 217)=2,6; 1899,96 (= 882,12 + 1017,84) : 760 (643 + 117) = 2,5 und in Übereinstimmung ist mit den Übersetzungszahlen, die zwischen den Dublettdifferenzen $2p_2 - 2p_1$ des Bogen- und Funkenspektrums aufeinanderfolgender Elemente höherer Ordnungszahl bekannt sind. Diese sind bei Ba^+ und Cs 1691 : 544 = 3,1 und bei Cd^+ und Ag 2484 : 920,6 = 2,7. In der Abweichung dieser Faktoren von der Verhältniszahl 4 erblickt Sommerfeld eine Wirkung der Atomfelder, die mit der Elektronenzahl des Atoms in systematischem Zusammenhange steht, und mit wachsender Elektronenzahl zunehmen muß. Daß die Vergrößerungszahlen bei Xe und Cs^+ zwischen den Werten 2,7 bis 2,5 schwanken, läßt sich aus der Verschiedenheit der Atomfeldkonstanten der $2p_t$-Terme verstehen.

Serien sind bisher nicht nachgewiesen. Aufeinanderfolgende Glieder einer Serie sind in den horizontalen Reihen der Nebenseriengruppen in Tab. 5a zu erwarten (die Tab. 5b enthält nur Hauptseriengrundglieder). Will man daher nach Serien suchen, so muß man in den Nebenseriengruppen der Tab. 6a in horizontaler Richtung vorgehen. Der beobachtete Spektralbereich scheint aber nicht ausgedehnt genug zu sein, um drei oder mehr Glieder einer Serie zu enthalten. Erst eine Erweiterung der Gruppen ins Ultraviolett, wozu genaue Messungen erforderlich sind, die nach persönlicher Mitteilung von Hrn. Prof. Konen im Bonner physikalischen Institut zurzeit ausgeführt werden, wird das Auffinden von Serien ermöglichen. Der beobachtete Spektralbereich enthält offenbar nur die Anfangsglieder der Funkenserien. In der Tat ist ja zu erwarten, daß wegen der Erhöhung der effektiven Kernladung von e

auf $2e$ beim Übergang von Xe-Bogen zu Cs-Funkenbedingungen der Schwerpunkt der Emission vom Sichtbaren ins Ultraviolett verlegt wird und infolge der damit Hand in Hand gehenden Vervierfachung der Rydbergkonstanten die Funkenserien des Cäsiums sich über einen viel größeren Spektralbereich erstrecken als die Serien des Xenon oder gar des Neon.

Bemerkt sei noch, daß Hr. Reinheimmer[1]) gleichzeitig mit mir ähnliche Gruppen konstanter $\Delta\nu$ im Funkenspektrum des Rubidiums gefunden hat.

Die Durchführung dieser Arbeit wurde durch finanzielle Mittel des Elektrophysik-Ausschusses der Notgemeinschaft ermöglicht, für die auch an dieser Stelle gedankt sei.

München, Institut für theoret. Physik, Mai 1924.

1) H. Reinheimmer, a. a. O.

(Eingegangen 24. Mai 1924.)

4. Über die Berechnung des Potentialabfalles in den von glühenden Metallen ausgesandten Ionen und Elektronengasen;

von M. v. Laue und Nikhilranjan Sen.

Das Auftreten von positiven Ionen gleichzeitig mit Elektronen von glühenden Leitern ist schon experimentell bestätigt worden und die Theorie des Gleichgewichts zwischen diesem Gemisch von Elektronen und Ionen und den glühenden Leitern ist auch neuerdings thermodynamisch untersucht worden.[1]) Bei der Betrachtung der Poissonschen Gleichung, die den Potentialabfall im Außenraum ergibt, lassen sich drei Fälle unterscheiden. Der Grenzfall unter diesen drei Fällen stellt den Potentialverlauf zwischen dem Leiter und dem ungeladenen Dampf dar, mit dem er im Gleichgewicht ist. Zweck der vorliegenden Arbeit ist die Berechnung der Übergangsschicht, in der fast der ganze Potentialabfall in diesem Grenzfalle stattfindet.

Es sei ε die positive Elementarladung, k die Boltzmannsche Konstante, T die absolute Temperatur, dann ist bekanntlich die elektrische Dichte der Ionen und Elektronen an der Stelle, wo das Potential φ herrscht, gleich $\varrho_+ e^{-\frac{\varepsilon\varphi}{kT}}$, bzw. $\varrho_- e^{\frac{\varepsilon\varphi}{kT}}$, ϱ_+ und ϱ_- sind die Dichten beim Potential Null, das wir ohne weiteres der Oberfläche des Leiters zuschreiben können. Wir betrachten das Problem als eindimensional und nehmen den Nullpunkt des Koordinatensystems auf der Oberfläche des Leiters, wo sich auch der Nullwert des Potentials befindet. Nun haben wir für den Raum außerhalb des Leiters

$$(1) \qquad \frac{d^2\varphi}{dx^2} = -4\pi(\varrho_- e^{\beta\varphi} + \varrho_+ e^{-\beta\varphi}) \qquad \left(\beta = \frac{\varepsilon}{kT}\right).$$

1) M. v. Laue, Ber. der Preuß. Ak. d. Wissensch. 32. S. 334. 1923.

Setzen wir nun

$$\varrho_+ = \varkappa e^{\beta\alpha}, \quad \varrho_- = -\varkappa e^{-\beta\alpha},$$

damit

$$\text{(2)} \quad \begin{cases} \alpha = \frac{1}{2\beta} \log\left(\frac{\varrho_+}{-\varrho_-}\right) \\ \text{und} \\ \varkappa = \sqrt{(-\varrho_-)\,(\varrho_+)} \end{cases}$$

ist, so haben wir die Differentialgleichung in der Form

$$\text{(1a)} \quad \frac{d^2\varphi}{dx^2} = 8\pi\varkappa \sinh \beta(\varphi - \alpha).$$

Aus der rechten Seite ergibt sich, daß α auch das Potential ist an der Stelle, wo sich das ungeladene Gas befindet und die elektrische Dichte verschwindet. Durch die Einführung der Variabeln

$$y = \beta(\varphi - \alpha), \quad \xi = \sqrt{8\pi\beta\varkappa} \cdot x$$

haben wir die Lösung der Gleichung in der Form

$$\xi = \pm \int \frac{dy}{\sqrt{2\cosh y + C}} + \text{Const},$$

wo C eine Integrationskonstante ist. Wir gehen zu dem Grenzfall über, wenn wir C gleich -2 setzen. Nehmen wir

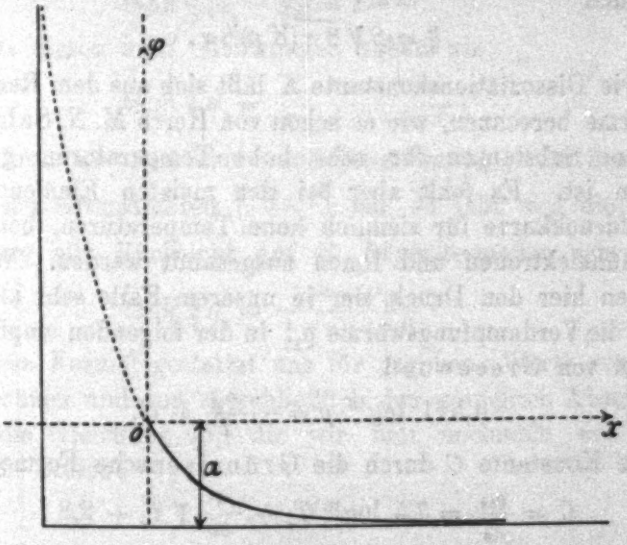


Fig. 1.

weiter an, daß bei $\xi = \xi_0$ das Potential φ unendlich groß wird, während außerhalb des Leiters das Potential vom Null-

wert auf der Oberfläche zu dem konstanten Wert α stetig hinabfällt, dann haben wir durch Integration die Lösung

$$\varphi - \alpha = \frac{2}{\beta} \log \coth \tfrac{1}{2}(\xi - \xi_0). \tag{4}$$

Der Potentialabfall nach unserer Voraussetzung wird ungefähr durch die vorstehende Fig. 1 dargestellt.

Um diesen Potentialablauf rechnerisch bestimmen zu können, müssen wir erstens ξ durch meßbare Größen ausdrücken. Das geschieht folgendermaßen: Es sei ν_- und ν_+ die Zahl der Elektronen bzw. Ionen pro Volumeneinheit in dem Außenraum, p_- und p_+ die entsprechenden Partialdrucke und p der Druck des neutralen Gases, dann ist

$$\varrho_- = -\varepsilon \nu_- = -\varepsilon \frac{p_-}{kT} = -\beta p_- \text{ und } \varrho_+ = \varepsilon \frac{p_-}{kT} = \beta p_+,$$

und das Dissoziationsgesetz liefert uns weiterhin die Gleichung

$$p_+ p_- = Kp,$$

wobei K die Dissoziationskonstante bedeutet. Diese Gleichungen ergeben

$$x = \sqrt{(-\varrho_-)(\varrho_+)} = \beta \sqrt{Kp}$$

und auch

$$\xi = \beta \sqrt{8\pi} (Kp)^{1/4} x. \tag{5}$$

Die Dissoziationskonstante K läßt sich aus dem Reaktionsisotherme berechnen, wie es schon von Herrn M. N. Saha[1]) für mehrere Substanzen für sehr hohe Temperaturen gemacht worden ist. Es fehlt aber bei den meisten Elementen die Dampfdruckkurve für ziemlich hohe Temperaturen, bei denen die Glühelektronen und Ionen ausgesandt werden. Wir bestimmen hier den Druck, der in unserem Falle sehr klein ist, durch die Verdampfungswärme ϱ_{23} in der folgenden empirischen Formel von Greenwood

$$4{,}571 \log^{10} p = -\frac{\varrho_{23}}{T} + C, \tag{6}$$

wo die Konstante C durch die Grüneisensche Formel

$$C = \frac{\varrho_{23}}{T_\sigma} = 7{,}5 \log^{10} T_\sigma - \frac{1}{80}\sqrt{T_\sigma} + 2{,}8$$

bestimmt ist, T_σ sei die Siedetemperatur.[2]) Die Tabellen von

1) M. N. Saha, Phil. Mag. 40. S. 472. 1920.
2) E. Grüneisen, Verhand. d. deut. Phys. Gesellsch. 10. S. 328. 1912.

Grüneisen gestatten uns auf diese Weise, die Dampfdrucke für einige Substanzen zu berechnen.

α ist überhaupt eine meßbare Größe und wird auch durch das Verhältnis der Dichte der Ionen und der Elecktronen auf der Oberfläche des Leiters bestimmt, wie es unmittelbar aus der Gleichung (2) folgt.

Wir gehen nun folgendermaßen vor. Nach unserer Voraussetzung findet der Potentialabfall stetig statt von dem Nullwert auf dem Leiter zu dem konstanten Wert α an der Stelle, wo sich der neutrale Dampf befindet. Wir wollen nun den Abstand zwischen der Oberfläche des Leiters und der Stelle berechnen, an der ein erheblich großer Bruchteil von dieser konstanten Potentialdifferenz, etwa 90 oder 99 Proz. herrscht. Aus der Gleichung (4) haben wir auf dem Leiter, wo φ und ξ gleichzeitig verschwinden, die Gleichung

$$\tanh\left(-\tfrac{1}{2}\xi_0\right) = e^{1/2\alpha\beta}.$$

Nehmen wir an, daß an der Stelle $\xi = d_s$ das Potential von dem konstanten Wert α um einen Bruchteil s abweicht, so daß $\varphi = \alpha(1-s)$ ist. Dann ist auch

$$\tanh\tfrac{1}{2}(d_s - \xi_0) = e^{1/2 s\alpha\beta}.$$

Aus diesen zwei Gleichungen haben wir

$$\tanh\tfrac{1}{2}d_s = \frac{e^{1/2\alpha\beta s} - e^{1/2\alpha\beta}}{1 - e^{1/2(1+s)\alpha\beta}}.$$

Führen wir nun eine neue Bezeichnung γ für das Verhältnis der Grenzdichten $\left(\frac{\varrho_+}{-\varrho_-}\right)$ ein, so läßt sich die obige Gleichung mit Rücksicht auf (2) folgendermaßen schreiben:

$$\tanh\tfrac{1}{2}d_s = \frac{\gamma^{s/4} - \gamma^{1/4}}{1 - \gamma^{1/4(1+s)}}. \tag{7}$$

Diese Formel gestattet uns für gegebene Werte von γ d_s zu berechnen und von d_s schließlich den gesuchten Abstand x_s durch die Gleichung (5), die wir hier nochmals wie folgt schreiben wollen:

$$d_s = \lambda x_s, \tag{5'}$$

wo

$$\lambda = \beta\sqrt{8\pi}\,(Kp)^{1/4} \tag{5''}$$

ist. Mit (7) (5') und (5'') haben wir alles, was nötig ist, unsere Rechnungen durchzuführen. Es ist bemerkenswert, daß die

Größe λ vollständig unabhängig von dem Verhältnis der Grenzdichten ist und nur von dem Material und der Temperatur des Leiters abhängt, während in der Gleichung (7), die d_s bestimmt, nur dieses Verhältnis γ eine Rolle spielt. Von diesem Verhältnis, das für verschiedene Elemente verschieden ist, und auch für dasselbe Element von der Temperatur abhängt, läßt sich von vornherein nichts aussagen. Eine Kenntnis dessen ist nur durch Messung möglich. Trotzdem müssen wir für die Rechnung einen Ansatz über den Wert dieses Verhältnisses machen. Unsere Rechnungen hier unten sind alle für den mäßigen Wert $\gamma = \frac{1}{10}$ durchgeführt. Wir werden später sehen, wie wenig kleine Abweichungen von dem Werte von γ die Größenordnung unserer Zahlen stören und es kommt hier ja alles auf die Größenordnung unserer Zahlen an. Von einer genauen zahlenmäßigen Bestimmung der Größen kann hier keine Rede sein. Die Ergebnisse unserer Rechnungen sind in folgenden Tabellen wiedergegeben[1]):

Kalium. $\gamma = \frac{1}{10}$.

T (Temperatur)	K (Dissoziat.-Konst.)	p (Dampfdruck cm · Hg)	$\left(\beta = \frac{\varepsilon}{kT}\right)$	$\lambda = \beta\sqrt{8\pi}$ $(Kp)^{1/4}$	$s = \frac{1}{100}$		$s = \frac{1}{10}$	
					d_s	x_s	d_s	x_s
350°C	$10^{-34,4}$	0,130 cm	$0{,}6 \cdot 10^{4}$	$1{,}94 \cdot 10^{-3{,}6}$	4,58	$9{,}4 \cdot 10^{3}$ cm	2,28	$4{,}7 \cdot 10^{3}$ cm
400	$10^{-31,7}$	0,407 „	$0{,}5 \cdot 10^{4}$	$2{,}15 \cdot 10^{-2{,}93}$	4,58	$1{,}7 \cdot 10^{3}$ „	2,28	$0{,}85 \cdot 10^{3}$ „
450	$10^{-29,4}$	1,13 „	$0{,}5 \cdot 10^{4}$	$2{,}77 \cdot 10^{-2{,}35}$	4,58	$8{,}7 \cdot 10^{2}$ „	2,28	$1{,}85 \cdot 10^{3}$ „
500	$10^{-27,4}$	3,00 „	$0{,}5 \cdot 10^{4}$	$4{,}5 \cdot 10^{-1{,}85}$	4,58	80 „	2,28	40 „

Natrium. $\gamma = \frac{1}{10}$.

400°C	$10^{-37,7}$	0,12 cm	$0{,}5 \cdot 10^{4}$	$1{,}58 \cdot 10^{-4{,}43}$	4,58	$7{,}5 \cdot 10^{4}$ cm	2,28	$3{,}75 \cdot 10^{4}$ cm
500	$10^{-32,7}$	0,86 „	$0{,}5 \cdot 10^{4}$	$2{,}59 \cdot 10^{-3{,}17}$	4,58	$2{,}5 \cdot 10^{3}$ „	2,28	$1{,}25 \cdot 10^{3}$ „
570	$10^{-29,8}$	8,00 „	$0{,}4 \cdot 10^{4}$	$3{,}61 \cdot 10^{-2{,}45}$	4,58	$3{,}6 \cdot 10^{2}$ „	2,28	$1{,}80 \cdot 10^{2}$ „

Blei. $\gamma = \frac{1}{10}$.

700°C	$10^{-40,1}$	0,0017 cm	$0{,}4 \cdot 10^{4}$	$4{,}36 \cdot 10^{-6{,}25}$	4,58	$1{,}7 \cdot 10^{5}$ cm	2,28	$0{,}85 \cdot 10^{5}$ cm
800	$10^{-36,1}$	0,015 „	$0{,}3 \cdot 10^{4}$	$6{,}4 \cdot 10^{-5{,}25}$	4,58	$1{,}2 \cdot 10^{5}$ „	2,28	$0{,}60 \cdot 10^{5}$ „
1000	$10^{-30,1}$	0,403 „	$0{,}3 \cdot 10^{4}$	$1{,}44 \cdot 10^{-3{,}83}$	4,58	$1{,}22 \cdot 10^{3}$ „	2,28	$0{,}61 \cdot 10^{3}$ „
1200	$10^{-25,7}$	4,69 „	$0{,}3 \cdot 10^{4}$	$2{,}87 \cdot 10^{-1{,}425}$	4,58	51 „	2,28	25,5 „

1) Für Kalium und Natrium sind die gemessenen Dampfdrucke von Kröner (Ann. d. Phys. 40. 1913) benutzt. Für Blei und Aluminium sind die Drucke durch die Greenwood-Grüneisensche Formel berechnet.

Aluminium. $\gamma = \frac{1}{10}$.

T (Temperatur)	K (Dissoziat.-Konst.)	p (Dampfdruck cm · Hg)	$\left(\beta = \frac{e}{kT}\right)$	$\lambda = \beta\sqrt{8\pi}$ $(Kp)^{1/4}$	$s = \frac{1}{100}$		$s = \frac{1}{16}$	
					d_s	x_s	d_s	x_s
700° C	$10^{-29,3}$	0,0006 cm	$0{,}4 \cdot 10^{4}$	$3{,}4 \cdot 10^{-2,45}$	4,58	$3{,}80 \cdot 10^{2}$ cm	2,28	$1{,}90 \cdot 10^{2}$ cm
800	$10^{-26,3}$	0,006 „	$0{,}3 \cdot 10^{4}$	$4{,}5 \cdot 10^{-2,70}$	4,58	$5{,}10 \cdot 10^{2}$ „	2,28	$2{,}55 \cdot 10^{2}$ „
900	$10^{-24,3}$	0,038 „	$0{,}3 \cdot 10^{4}$	$7{,}05 \cdot 10^{-2,85}$	4,58	73 „	2,28	36,5 „
1000	$10^{-22,3}$	0,20 „	$0.3 \cdot 10^{4}$	$10{,}70 \cdot 10^{-1,97}$	4,58	16 „	2,28	8 „

Durch diese Tabellen leuchtet es ein, daß 99 Proz. des gesamten Potentialabfalles bei Kalium für 500° C bei dem Abstand 80 cm bei Natrium für 570° C bei 3,6 m, bei Blei für 1200° C bei 51 cm und bei Aluminium für 1000° C bei 16 cm Abstand von der Oberfläche des betreffenden Leiters zu erwarten ist, wenn wir annehmen, daß das Verhältnis der Grenzdichten in jedem Falle $\frac{1}{10}$ ist, und dieser Wert sich mit der Temperatur nicht sehr rasch ändert. Wir werden gleich sehen, daß auch eine erhebliche Änderung dieses Verhältnisses unsere Zahlen fast nicht stört. Außerdem hängt für jedes Element dieser Abstand in sehr großem Maße von der Temperatur des Leiters ab. Für Kalium z. B. wächst er von 80 cm bei 500° C zu 94 m bei 350° C. Die Steigerung des Potentials nach der Leiteroberfläche findet bei diesem Abstande sehr langsam statt. Bei der Hälfte dieses Abstandes ist das Potential nur um 10% gewachsen, und wir können auch durch einfache Rechnung zeigen, daß bei $\frac{1}{46}$ von diesem Abstand das Potential $\frac{1}{10}\alpha$ herrscht (Fig. 1). Trotz der willkürlichen Festsetzung des Verhältnisses der Grenzdichten γ können wir uns durch die folgende Tabelle überzeugen, wie wenig kleine Änderungen dieses Verhältnisses nicht nur die Größenordnung, sondern auch die absoluten Werte unserer Zahlen stören. Die Tabelle gibt die Werte von d_s, bei denen 99% des Wertes von α für verschiedene Verhältnisse der Grenzdichten zu erwarten ist, d. h. die Lösung der Gleichung (7) für $s = \frac{1}{100}$ und verschiedene Werte von γ.

$s = \frac{1}{100}$		$s = \frac{1}{100}$	
$\gamma = \left(\frac{\varrho_+}{-\varrho_-}\right)$	d_s	$\gamma = \left(\frac{\varrho_+}{-\varrho_-}\right)$	d_s
$\frac{1}{2}$	4,60	$\frac{1}{20}$	4,56
$\frac{1}{5}$	4,59	$\frac{1}{50}$	5,53
$\frac{1}{10}$	4,58	$\frac{1}{100}$	4,50

Aus dieser Tabelle folgt, daß das Potential an einer Stelle in nicht unmittelbarer Nähe des Leiters viel mehr abhängig ist von seiner Temperatur, sofern die Größe λ von ihr abhängt, als von dem Verhältnis γ der Grenzdichten.

Ein Wort über die Genauigkeit dieser Rechnung sei uns hier gestattet. Wir haben schon gesehen, daß ein kleiner Fehler in γ auf den Wert von d_s keinen großen Einfluß hat, und was λ betrifft, kommt alles auf den Wert der Dissoziationskonstante K an, denn der Dampfdruck p ist jedenfalls sehr klein. Weil man schließlich die vierte Wurzel von dem Produkte Kp zu ziehen hat, wird der Fehler, der von einer ungenauen Berechnung von diesem Produkte herrührt, sehr verkleinert. Weil K im Vergleich zu p und allen andern Größen in unserer Formel viel zu klein ist, wird schließlich die Größenordnung von x_s durch die Dissoziationskonstante bestimmt.

(Eingegangen 15. Juni 1924.)

5. *Beugungsfransen an Spaltaufnahmen mit Röntgenstrahlen (2. Mitteilung);* *von B. Walter.*

(Hierzu Tafel I.)

Vor kurzem habe ich in diesen Annalen unter der gleichen Überschrift eine Abhandlung[1]) veröffentlicht, in welcher mehrere Aufnahmen eines vertikalen, keilförmigen Spaltes, der sich auf einer Länge von 18 mm von oben nach unten von etwa 40 μ Weite bis zum vollständigen Schlusse verjüngte, mit den Strahlen einer Röntgenröhre mit Kupferantikathode und Lindemannfenster auf einer in 75 cm Abstand dahinter aufgestellten photographischen Platte beschrieben und z. T. auch abgebildet wurden. In diesen Aufnahmen zeigten sich in denjenigen Teilen des Bildes, welche Spaltweiten zwischen 5 und 2,5 μ entsprachen — aber auch nur in diesen — neben dem Hauptbilde deutliche Maxima und Minima, welche ihrem ganzen Aussehen nach als Beugungsfransen angesehen werden mußten, zumal da bei der Spaltweite 5 μ sogar zwei Streifen dieser Art nebeneinander herliefen, die sowohl nach dem Verhältnis ihrer Intensitäten als auch nach dem ihrer Abstände von der Mitte des Bildes als Beugungsfransen erster und zweiter Ordnung anzusprechen waren.

Die Streifen waren allerdings noch ziemlich undeutlich, und es war ferner auch ihre Deutlichkeit zu beiden Seiten des Hauptbildes noch recht ungleich, so daß deswegen der Hauptzweck dieser Aufnahmen, die Bestimmung der Wellenlänge der benutzten Strahlung, dadurch nur in sehr unvollkommener Weise erreicht wurde.

Diese Umstände machten es wünschenswert, die Bilder noch weiter zu vervollkommnen; und dies ist mir denn auch inzwischen in ziemlich erheblichem Grade einfach dadurch gelungen, daß ich den Beugungsspalt oben statt 40 μ nur etwa

1) B. Walter, Ann. d. Phys. 74. S. 661. 1924.

14 μ weit machte. Der Erfolg dieser Maßregel erklärt sich wahrscheinlich so, daß dadurch diejenigen Stellen des Spaltes, an denen nach dem obigen bei der angewandten Strahlung die Beugungserscheinungen allein auftreten, d. h. also die Spaltweiten zwischen 5 und 2,5 μ, mehr nach der Mitte des Spaltes hin verlegt wurden, wo ja aus leicht verständlichen Gründen die mechanische Vollkommenheit der Backen desselben die größte sein mußte.

Wie dem aber auch sei, jedenfalls sind die Aufnahmen, die ich bei dieser Einstellung des Beugungsspaltes nach gehöriger Ausrichtung dieses sowie auch des Lichtspaltes erhielt, wesentlich vollkommener als die früheren, wie man aus den auf der dieser Abhandlung beigegebenen Taf. I reproduzierten Vergrößerungen des letzten Endes des besten meiner diesbezüglichen Bilder ersieht. Davon stellen die Figg. 1 und 2 23fache Vergrößerungen des letzten Endes der betreffenden Aufnahme des Beugungsspaltes dar, wo sich derselbe von einer Weite von $s_2 = 6{,}6$ μ bis zum vollständigen Schlusse verjüngt; und zwar schließt sich das der Fig. 2 entsprechende Stück des Spaltes, wie auch aus den rechts neben den Bildern angegebenen, durch mikroskopische Ausmessung erhaltenen Spaltweiten hervorgeht, unmittelbar an das der Fig. 1 entsprechende nach oben zu an. Die Fig. 3 der Tafel stellt ferner den mittleren Teil der Fig. 2 nochmals in 40facher Vergrößerung des Originals dar, um die hier schon recht feinen Beugungsfransen noch etwas deutlicher hervortreten zu lassen (vgl. darüber weiter unten).

Die betreffende Aufnahme wurde unter den in meiner ersten Mitteilung beschriebenen Verhältnissen, d. h. also mit einer *Röntgenröhre mit Kupferantikathode und Lindemannglasfenster* durch eine 30stündige Exposition gewonnen, wobei aus dem Antikathodengefäße der Röhre im ganzen etwa 18 l Wasser verkocht wurden. Die beiden, je 70 cm langen Vakuumröhren, die zur Verkleinerung der Absorption der Strahlung auf ihrem langen Luftwege in den Gang derselben eingeschaltet waren, hatten diesmal statt der Zelluloidfenster solche aus 0,1 mm dickem Paraffinpapier, wodurch noch wieder ein erheblicher Gewinn an Schwärzung erreicht wurde. Ferner wurde auch die 0,2 mm dicke schwarze Pappe, die früher unmittelbar vor der photographischen Platte zum Schutze derselben gegen das

nicht ganz zu vermeidende Licht im Zimmer angebracht war, durch ein nur 0,1 mm dickes Stück schwarzen Papieres ersetzt, da sich nämlich zeigte, daß die hier in Frage kommende weiche Strahlung ($\lambda = 1{,}54 \cdot 10^{-8}$ cm) selbst in diesen Papieren schon in beträchtlichem Maße absorbiert wird. Endlich wurde auch das Lindemannglasfenster der Röhre, dessen Dicke, wie schon der bloße Augenschein lehrte, nicht ganz gleichmäßig war, genauer auf seine Durchlässigkeit für die fragliche Strahlung hin untersucht, und dann die Röhre so ausgerichtet, daß der durchlässigste Teil des Fensters in den Gang des in Frage kommenden Strahlenbündels kam. Im übrigen blieb die Versuchsanordnung die gleiche wie früher.

Von den Bildern der Taf. I zeigt nun zunächst die Fig. 1, die dem letzten Ende des Beugungsspaltes von einer Weite desselben von etwa 4,5 μ an bis zu seinem vollständigen Schlusse entspricht, in ihren oberen Teilen zu beiden Seiten des Mittelstreifens sehr deutlich die Beugungsfransen erster Ordnung, und zwar hier auch nahezu symmetrisch zur Mitte. Diese Streifen entfernen sich ferner, wie die Theorie es verlangt, um so mehr vom Mittelstreifen, je enger der Spalt wird, was ja besonders eindrucksvoll für die Natur derselben spricht. Daß die Fransen sich am unteren Ende des Bildes allmählich verlieren, liegt natürlich daran, daß die durch den Spalt hindurchgelangende Strahlungsintensität hier schon zu gering wird — nach der Theorie ist nämlich die Intensität im ersten Beugungsstreifen nur 4,5 Proz. von derjenigen in der Mitte des Bildes.

Die Fig. 1 der Tafel zeigt außerdem auch noch sehr schön die zumal von C. W. Wind soviel gesuchte Tatsache, daß auch die Breite des Mittelstreifens des Beugungsbildes eines solchen keilförmigen Spaltes kurz vor dem letzten Ende desselben nach der spitzen Seite desselben zu nicht schmäler sondern breiter wird, eine Tatsache, die — ebenso wie das Auftreten von Beugungsfransen überhaupt — nach Sommerfeld ein Beweis dafür ist, daß es sich hier nicht um einen einmaligen Impuls sondern um eine periodische Struktnr der Strahlung handelt.[1])

In der Fig. 2 der Tafel, deren unteres Ende sich ja an das obere der Fig. 1 anschließt, sieht man ferner zunächst,

1) A. Sommerfeld, Ann. d. Phys. 38. S. 476. 1912.

wie die Streifen erster Ordnung sich nach oben zu allmählich in dem Mittelstreifen verlieren. Dafür treten aber hier — etwa von der Mitte der unteren Hälfte des Bildes ab — beiderseits vom Mittelstreifen die Fransen zweiter Ordnung auf, die man hier allerdings nur dann wahrnimmt, wenn man, wie auch schon in meiner letzten Mitteilung angegeben wurde, in der Richtung des Mittelstreifens möglichst schräg über das Bild hinwegsieht und dabei die Tafel so hält, daß sich in der Blickrichtung ein dunkler Hintergrund befindet, da sonst der Glanz des Papieres stört. Auch empfiehlt es sich, in diesem Falle, das Bild von oben her zu betrachten, da man dann besonders gut erkennt, daß auch diese Fransen zweiter Ordnung sich von oben nach unten hin allmählich immer mehr vom Mittelstreifen entfernen, wie es ja auch die Keilform des Spaltes verlangt.

Wesentlich deutlicher als in der Fig. 2 — zumal für weitsichtige Augen — sind diese Streifen in der Fig. 3 zu erkennen, die ja den mittleren Teil der Fig. 2 in stärkerer Vergrößerung darstellt. In der oberen Hälfte beider Bilder erkennt man übrigens bei der beschriebenen Art der Betrachtung auf der rechten Seite des Mittelstreifens sogar deutlich ein Stück des Streifens dritter Ordnung.

Daß die angegebene Deutung der Streifen die richtige ist, ergibt sich einerseits aus dem Verhältnis der Intensitäten derselben, die sich nämlich nach der Theorie wie $\frac{1}{3^2} : \frac{1}{5^2} : \frac{1}{7^2}$, d. h. also rund wie $6:2:1$, und andererseits auch aus dem der Abstände der Streifen von der Mitte des Bildes, die sich danach wie $3:5:7$ verhalten sollen. In ersterer Hinsicht ist man nun hier allerdings nur auf Schätzungen angewiesen, da eine Photometrierung der Streifen wegen der körnigen Struktur derselben nicht in Frage kommt. Mit bezug auf den letzteren Punkt läßt sich dagegen in ziemlich einfacher Weise eine Prüfung der obigen Darlegungen vornehmen; und zwar wird man hier am besten direkt die Wellenlänge λ der in Frage kommenden Strahlung einesteils aus dem Abstand $2\,d_1$ der Streifen erster Ordnung und dann auch aus dem Abstand $2\,d_2$ derjenigen zweiter Ordnung an einer solchen Stelle des Bildes bestimmen, wo die betreffenden Streifen beiderseits besonders deutlich zu erkennen sind. Die Wellenlänge λ berechnet sich dann bekannt-

lich nach den bereits in meiner vorigen Mitteilung angegebenen Gleichungen

$$\lambda = \frac{2}{3}\,\frac{d_1}{b}\,s_2 = \frac{2}{5}\,\frac{d_2}{b}\,s_2, \tag{1}$$

wo b den Abstand der photographischen Platte vom Beugungsspalt und s_2 die Weite dieses Spaltes an den betreffenden Stellen bedeuten. Von den Streifen erster Ordnung unserer Aufnahme möge nun zu diesem Zweck diejenige Stelle herausgegriffen werden, welche in $^1/_4$ des Abstandes der beiden Marken 2,1 und 4,1 μ der Fig. 1 der Tafel von der ersteren aus nach oben zu liegt, wo sich also durch lineare Interpolation die Spaltweite $s_2 = 2{,}6\ \mu$ ergibt. Der Abstand $2\,d_1$ der beiden Streifen ferner ergibt sich hier — sowohl aus dem Original als auch aus den Vergrößerungen — zu 145 μ, so daß sich hieraus, da der Abstand $b = 75$ cm war,

$$\lambda = \frac{145 \cdot 10^{-4} \cdot 2{,}6 \cdot 10^{-4}}{3 \cdot 75} = 1{,}68 \cdot 10^{-8}\ \text{cm} \tag{2}$$

ergibt. Dieser Wert ist um 9 Proz. größer als der bisher für die K_α-Strahlung des Kupfers angenommene Wert von $1{,}54 \cdot 10^{-8}$ cm.

Bestimmt man andererseits diese Wellenlänge aus dem Abstand der Fransen zweiter Ordnung, da, wo diese sich am deutlichsten vom Mittelstreifen abheben, d. h. in $^1/_4$ des Abstandes der beiden Marken 5,0 und 6,6 der Fig. 2 der Tafel — von der ersteren Marke aus gerechnet —, so ist die hier zugehörige Spaltweite $s_2 = 5{,}4\ \mu$, während sich für den Abstand $2\,d_2$ der Fransen an dieser Stelle 96 μ ergibt. Die zweite der Gleichungen (1) liefert also hier

$$\lambda = \frac{96 \cdot 10^{-4} \cdot 5{,}4 \cdot 10^{-4}}{5 \cdot 75} = 1{,}38 \cdot 10^{-8}\ \text{cm}, \tag{3}$$

d. h. einen um 10 Proz. zu kleinen Wert.

Man sieht, daß die Abweichungen vom bisher als richtig angesehenen Wert, die hier übrigens in der Hauptsache durch die Schwierigkeit der Bestimmung des in Frage kommenden Wertes der Spaltweite s_2 bedingt werden, bald nach oben und bald nach unten gehen, so daß also keine Veranlassung vorliegt, auf Grund dieser Versuche an der Richtigkeit des bisher für die fragliche Wellenlänge angenommenen Wertes zu zweifeln. Andererseits dürfte es aber ausgeschlossen sein, auf

dem hier eingeschlagenen Wege zu genaueren Zahlen zu gelangen, als sie die bisher zu diesem Zwecke benutzte Methode liefert, so daß daher die weitere Verfolgung dieses Gegenstandes ziemlich zwecklos erscheint. Auch in der Optik bestimmt man ja den genauen Wert der Wellenlänge eines Lichtstrahls nicht durch Beugungsversuche an einem einfachen Spalt, sondern auf ganz anderen Wegen.

Zusammenfassung. In Fortsetzung meiner vor kurzem in diesen Annalen beschriebenen Beugungsversuche mit den Strahlen einer Röntgenröhre mit Kupferantikathode an einem einfachen, sich keilförmig bis zu vollständigem Schlusse verjüngenden Spalt wurden Aufnahmen erhalten, welche wieder für Spaltweiten zwischen 2 und 6 μ Beugungsfransen sowohl erster als auch zweiter Ordnung zeigten — und zwar diesmal beide Fransensysteme beiderseits vom Mittelstreifen und auch nahezu symmetrisch zu diesem. Die aus den Abständen dieser Streifen berechneten Werte der Wellenlänge der benutzten Strahlung waren bald größer bald kleiner als der bisher dafür angenommene Wert ($\lambda = 1{,}54 \cdot 10^{-8}$ cm), so daß also keine Veranlassung vorliegt, auf Grund dieser Versuche an der Richtigkeit dieses Wertes zu zweifeln.

Hamburg, Physikal. Institut der Universität, im Juni 1924.

(Eingegangen 18. Juni 1924.)

6. *Das ballistische Prinzip in der Fortpflanzung des Lichtes und einige neuere Untersuchungen von Hrn. Rudolph Tomaschek;* von *M. La Rosa.*

Eine kürzliche Abhandlung von Hrn. R. Tomaschek[1]) über die Aberrationserscheinung in Zusammenhang mit den gangbaren Theorien über die Physik des Lichtäthers veranlaßt mich, noch einmal die Aufmerksamkeit der Physiker auf den Wert des Grundprinzipes der Vorstellungen vom ballistischen Typ und auf die *überaus triftigen* Tatsachenbeweise zu lenken, die für dasselbe ins Feld geführt werden können.

In den kurzen geschichtlich-kritischen Vorbemerkungen, die Herr Tomaschek in § 1 seiner Arbeit entwirft, wird ein entschiedenes — allerdings willkürliches — Verdammungsurteil über diese Vorstellungen gefällt, das ich nicht annehmen kann, ohne alles, was ich in letzter Zeit veröffentlicht habe[2]), aufzugeben.

Die Argumente, auf die sich Herr Thomaschek bei Abgabe seines Wahrspruches stützt, sind zwei:

1. Die bekannte auf Doppelsternbeobachtungen gegründete Beweisführung De Sitters gegen die ballistische Hypothese,

2. der negative Versuch vom Typ Michelson, den er selbst mit außerirdischem Licht wiederholte.

Was den ersten Beweisgrund anbelangt, so möge es mir gestattet sein, nachdrücklichst zu betonen, daß nicht zugegeben werden kann, daß kräftige und vielfältige Beweisgründe, wie es die sind, die ich für die ballistische Hypothese aus dem

1) R. Tomaschek, Ann. d. Phys. 74. S. 136. 1924.

2) M. La Rosa, Zeitschr. f. Phys. 21. H. 6. S. 333; N. Cimento, gennaio 1924, p. 1.

Erscheinungsgebiet der neuen und veränderlichen Sterne abgeleitet und zur Widerlegung der De Sitterschen Beweisführung angeführt habe, einfach mit den drei Worten „trotz neuerer Einwände", die Herr Thomaschek unter Bezugnahme auf meine Untersuchungen in einer Fußnote der ersten Seite bringt, beiseite geschoben werden können!

Ich verlange gewiß nicht, daß Herr Tomaschek meine Beweisgründe akzeptieren müsse, wohl aber, daß er sie, bevor er sie ablehnt, untersuche und erörtere und für seine Ablehnung klare und bestimmte Gründe angebe.

Was den zweiten Beweisgrund betrifft, so gestatte ich mir, öffentlich die Meinung darzulegen, die ich Hrn. Tomaschek gegenüber gelegentlich eines mir liebenswürdigerweise zugesandten Sonderabdruckes seiner neuerlichen Versuche vom Typ Michelson und Morley mit außerirdischem Licht[1]) in vertraulicher Weise geäußert hatte.

Damals machte ich Hrn. Tomaschek darauf aufmerksam, daß gerade ich vor 12 Jahren als erster geschrieben hatte, der Versuch von Michelson und Morley könne bei Wiederholung mit nicht irdischem Licht den *entscheidenden Beweis* zwischen den ballistischen Vorstellungen und der Relativitätstheorie liefern[2]), und daß ich selbst meinen Vorschlag *wohl überlegt* hatte fallen lassen, weil ich mich überzeugt hatte, daß jener Versuch nichts genützt hätte, selbst wenn es möglich gewesen wäre, ihn gut zu verwirklichen und die gewaltigen Schwierigkeiten zu überwinden, die in dem äußerst heiklen Charakter der Untersuchung und der Kleinheit des gesuchten Effektes liegen und durch die Verwendung außerirdischen Lichtes noch bedeutend verschärft werden.

Ich ließ ihn fallen, weil zu den bekannten Deutungsschwierigkeiten des klassischen Versuches von Michelson und Morley unter den neuen Umständen eine Ursache der Unsicherheit hinzugekommen wäre, die den Wert des Beweises illusorisch macht: die unvermeidliche vorherige (d. h. vor der Ankunft auf dem Interferenzapparat stattfindende)

---

1) R. Tomaschek, Ann. d. Phys. 73. S. 105. 1924.

2) M. La Rosa, Phys. Zeitsch. 13. S. 1129. 1918. Ferner *in extenso*, N. Cim. Vol. 3. 345. 1912.

Reflexion des Lichtes auf *einem in bezug auf die Lichtquelle in Bewegung befindlichen Spiegel.*

Allen bekannt sind die Unsicherheiten, die noch auf dem theoretischen und experimentellen Gebiet über das Verhalten der durch einen solchen Spiegel reflektierten Strahlen herrschen. Bei Durchsicht der einschlägigen Literatur hätte sich Herr Tomaschek überzeugt, daß wir keinerlei *entscheidenden* Beweis haben, der uns festzustellen erlaubte, ob es das (durch den Spiegel erzeugte) *Bild* der Lichtquelle ist, die sich als neue Lichtquelle verhält (Thompson-Stewart) oder ob der Spiegel selbst sich als solche verhält und, in diesem Falle, ob die Geschwindigkeit der reflektierten Strahlen sich zu der des Spiegels addiert (Ritz) oder nicht (Tolman). Und Herr Tomaschek hätte nur die ersten Seiten der schönen Monographie von Pauli „Über die Relativitätstheorie“ [1]) zu lesen brauchen, um sich hinreichende Aufklärung zu verschaffen und um zu wissen, daß auch der von ihm angeführte Versuch von Majorana nichts gegen die Ritzsche Hypothese beweist (wie Michaud klar dargetan hat).

Dies ist die Sachlage, die es nicht erlaubt, dem damals von mir vorgeschlagenen und mit soviel Verzug von Hrn. Tomaschek ausgeführten Versuch irgendeinen Wert zuzugestehen. [2])

Recht einsichtsvoll sind dagegen die Betrachtungen, die der Verf. über die ernsthaften Schwierigkeiten anstellt, in die die Relativitätstheorie gerät, wenn sie versucht, von der Aberrationserscheinung, wie wir sie kennen, Rechenschaft zu geben.

---

1) W. Pauli jun., Encykl. d. math. Wissensch. (Sonderabdruck, Teubner, 1921).

2) Auch wenn das Resultat des Tomascheckschen Versuchs einwandfrei wäre, würde es keine Entscheidung für oder gegen die ballistischen Anschauungen erlauben, da wir über die Fortpflanzung des Lichtes außerhalb der Erde bis zu diesem Augenblick *nichts* wissen. Diesen meinen Gedanken, den ich auf dem jüngsten Kongreß zu Neapel schon angedeutet habe, werde ich in einer späteren Arbeit ausführlicher erklären.

Es ist in der Tat unzweifelhaft, daß bei der Annahme, die Bewegung der Lichtquelle könne — wie diejenige des Beobachters — zu einem Aberrationseffekt führen, die „Doppel"-sterne uns einen solchen kundtun müssten und zwar, wie Prof. Lenard bemerkt hat, einen recht ansehnlichen.

Andererseits ist es ebenfalls unzweifelhaft, daß uns die astronomischen Beobachtungen niemals eine Spur eines solchen, von der Bewegung der Lichtquelle abhängigen Aberrationseffektes haben erkennen lassen.

Es ist also unzweifelhaft, daß die Möglichkeit, den Sternen die Bewegung der Erde zuzuschreiben, wie sie durch die Relativitätstheorie behauptet wird, *mit den Tatsachen in Widerspruch steht.*

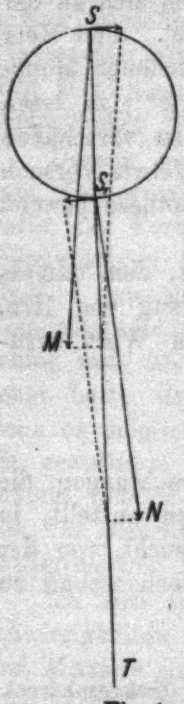


Fig. 1.

Worauf es mir hier ankommt, ist der Umstand, daß diese Dissymmetrie der Aberration mit dem ballistischen Prinzip vollkommen in Einklang steht.

Die Schwierigkeit der Dissymmetrie besteht nur für die Relativitätstheorie wegen der besonderen dieser Theorie zugrunde gelegten Vorstellung der vollkommenen Gleichwertigkeit aller Bezugssysteme.

Bei den anderen Auffassungsarten der Erscheinungen findet die fragliche Dissymmetrie ihre volle Erklärung, oder vielmehr sie wird als etwas natürliches und notwendiges angenommen und vorausgesehen.

Es ist in der Tat in die Augen springend, daß, wenn S und S_1 die augenblicklichen Stellungen der zwei Doppelsternkomponenten sind (um uns auf das Schema von Prof. Lenard zu beziehen), die Strahlen, die, von den beweglichen Sternen ausgehend, *in T ankommen können,* diejenigen sind, die längs der Richtungen ST und S_1T laufen, und zwar nur diese.

Wird die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Lichtstrahlen durch die Bewegung der Lichtquelle nicht beeinflußt (klassische Theorie des absolut ruhenden Äthers und deren Ableitungen),

so sind diese in T ankommenden Strahlen genau die *anfänglich*[1]) in den genannten Richtungen *emittierten.*

Falls hingegen die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Lichtstrahlen in Übereinstimmung mit der Kompositionsregel der klassischen Mechanik durch die der Lichtquelle beeinflußt würde (Vorstellung vom ballistischen Typ), dann wird folgendes eintreten: In T werden nicht die anfänglich in der Richtung ST emittierten Strahlen eintreffen, da sie durch die Bewegung der Lichtquelle deviiert werden, sondern es werden andere Strahlen dort ankommen und zwar die anfänglich nach SM, S_1N, d. h. nach den Richtungen emittierten, die mit ST die durch die bekannten Betrachtungen über die Aberration geforderten Winkel bilden. Es erfolgt also eine einfache Strahlensubstitution, *welche in nichts die Resultate der Beobachtungen verändert, die wir auf der Erde anstellen werden, wo wir das Licht stets genau längs der Richtungen ST ankommen sehen werden.*

Das Fehlen eines von der Bewegung der Lichtquelle abhängigen Aberrationseffektes ist eine natürliche und notwendige Folge des Gesetzes über die gradlinige Fortpflanzung des Lichtes, die mit jedwedem Erklärungstyp in Einklang steht, der dieses Gesetz anerkennt und den „physikalischen Raum" als einen euklidischen Raum betrachtet.

Alles in allem bringt die Erörterung von Hrn. Tomaschek gewiß einen Beitrag gegen die Relativität; aber weder seine Versuche noch seine Argumente treffen die ballistischen Vorstellungen. Vielmehr bleiben die von mir dafür angeführten astronomischen Beweise unversehrt bestehen, da sie auf der festen *Grundlage der Tatsachen* stehen, welche eine ernsthafte und unbefangene Prüfung verdient.

Und hier scheint es mir nicht überflüssig, wenige Worte hinzuzufügen, um ein Mißverständnis zu beheben, das über den „Zweck" meiner Untersuchungen entstanden zu sein scheint.

Niemals habe ich gedacht, daß diesen das Verdienst zukomme, die Ritzsche Theorie der elektromagnetischen Er-

---

1) Der Kürze halber nenne ich „anfängliche" diejenige Richtung, die der Strahl bei ruhendem Sterne haben würde.

scheinungen aufs Postament gestellt zu haben. Vielmehr glaube ich, daß sie nur das nachgewiesen haben, daß „*sich die Geschwindigkeit des Lichtes zu der der Lichtquelle addiert, die es emittiert*".

Unser Satz bildet zweifellos ein wesentliches Element der Ritzschen Theorie. Diese ist aber nur eines von den vielen Schemen, die Behauptung über die Geschwindigkeit des Lichtes gemäß der obigen aufgebaut werden können. Ihr Schicksal ist durchaus getrennt und durchaus verschieden von dem des von mir behaupteten „ballistischen Prinzips". Früher oder später muß das Ritzsche Schema wie jedes andere schließlich fallen, wenn es überhaupt gegenwärtig Lebensfähigkeit wird haben können. Das ballistische Prinzip dagegen muß bleiben als eine „Erfahrungstatsache", nach der die nahen und fernen theoretischen Bauten werden geformt werden müssen, wenn sie die ganze *Wirklichkeit* umfassen wollen.

Palermo, Phys. Inst. der Universität.

(Eingegangen 20. Juni 1924.)

7. *Über elektrodenlose Ringentladung; von Hanns Jung.*

(Auszug aus der Frankfurter Dissertation.)

1. *Einleitung.* Im Laufe der letzten Jahre sind eine Reihe von Abhandlungen[1]) erschienen, welche die sogenannte „elektrodenlose Ringentladung" als Anregungsmittel für Dämpfe und Gase zur Untersuchung ihrer spektralen Emission verwenden. Da die moderne Entwicklung der Spektroskopie mehr als früher Wert legen muß auf die Anregungsbedingungen, deren Kenntnis und deren Variation nicht nur zur Zuordnung der Spektrallinien zu Atomen und Molekülen einerseits, zur Ermittlung der Serienzugehörigkeiten andererseits dienen kann, sondern auch Aufschlüsse über Konstitutionsfragen des emittierenden Atoms oder Moleküls zu geben vermag[2]), sei im folgenden über eine Untersuchung kurz berichtet, welche zur Fortführung und Erweiterung früherer Versuche in Sonderheit von R. Wachsmuth u. a.[3]) unternommen wurde. In erster Linie sollte die „Leitfähigkeit" Wachsmuths aufgeklärt und damit die Art dieser besonderen Entladung klargelegt werden. Solche Aufklärungen sind nur bei denjenigen Gasen und Dämpfen zu er-

1) A. Hagenbach und W. Frey, Physik. Ztschr. 18. S. 544 bis 547. 1917; A. Hagenbach und H. Schumacher, Ztschr. f. wiss. Photogr. 19. S. 129—142 und 142—148. 1919; E. Dunoyer, C. R. 173. S. 350—352 und 472—474. 1921; J. St. van der Lingen, Ztschr. f. Phys. 8. S. 145—151. 1922.

2) Vgl.: Die Erregung der Bohrschen Heliumlinien bei: F. Paschen, Ann. d. Phys. 50. S. 901—940. 1916; die Anregung „verbotener" Linien bei: J. Franck u. P. Knipping, Ztschr. f. Phys. 1. S. 320—332. 1920; Auch die magnetische Durchbrechung des Auswahlprinzips bei: F. Paschen u. E. Back, Physica 1. S. 261—273. 1921; siehe ferner: W. Gerlach, Die experimentellen Grundlagen der Quantentheorie. 1921.

3) R. Wachsmuth, Ann. d. Phys. 39. S. 611—624. 1912; R. Wachsmuth u. B. Winawer, Ann. d. Phys. 42. S. 585—613. 1913; Bergen Davis, Phys. Rev. 20. S. 129—150. 1905.

warten, deren Verhalten gegenüber Elektronenstoß erforscht und eindeutig erklärbar ist. Somit scheiden alle zweiatomigen Gase aus. Gewählt wurde Quecksilberdampf. Denn 1. ist er einatomig, und sein Verhalten gegenüber stoßenden Elektronen ist genau bekannt; 2. ist er sehr weitgehend chemisch rein darzustellen; 3. ist es leicht, die freie Weglänge der Elektronen durch Temperaturänderungen schnell und beliebig zu variieren. Die erforderlichen Temperaturen sind dabei so niedrig, daß keine Verunreinigungen des Dampfes durch Verdampfen von Oberflächenhäuten und keine Änderungen der Entladung durch reinen Temperatureinfluß zu erwarten sind.

2. *Versuchsanordnung.* Die Röhren waren Glaskugeln von etwa 8 cm Durchmesser, die mit chemischen Mitteln gereinigt und durch die Diffusionspumpe einen halben Tag evakuiert wurden, während die Kugel auf 450° geheizt war. Aus Nebengefäßen wurde dann chemisch sehr gut gereinigtes Quecksilber langsam in mehreren Stufen eindestilliert. Zum Versuch wurden die Röhren abgeschmolzen. Niemals trat irgendeine nicht dem Quecksilber zugehörige Linie oder Bande auf. Ein Teil der Röhren wurde mit Elektroden E_1 E_2 — „Sonden", siehe Fig. 1 — für Leitfähigkeitsmessungen, ein Teil ohne Elektroden

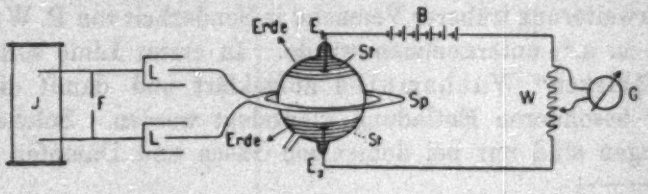


Fig. 1.

nur für die spektroskopische Untersuchung hergestellt. Zu den Versuchen hing die Röhre in einem großen gleichmäßig heizbaren Asbestkasten, dessen Temperatur mit einem Thermoelement in der Nähe der Röhre gemessen wurde. Fig. 1 zeigt die Anordnung des Erregungskreises, welche im wesentlichen der von Wachsmuth verwendeten entspricht; sie ist durch folgende Daten gegeben: Primärstrom 120 Volt ~, Funkenstrecke F 10 mm (zwischen halbkreisförmigen, mit den Sehnen einander gegenüberstehenden Zinkplatten), Kapazitäten L je 3200 cm, Selbstinduktion der Erregungsspule Sp (6 Windungen

spiralig in einer Ebene) 12000 cm, Stromstärke primär 3,7 Amp., sekundär 1,9 Amp., Schwingungsdauer $9{,}2 \times 10^{-7}$ sec ($\lambda \sim 275$ m). Bemerkt sei, daß die Röhren um die Sondeneinführungen herum einen von diesen getrennten, geerdeten metallischen Mantel *St* (Bronzelack) trugen und daß dieser auch bei den Röhren ohne Elektroden beibehalten wurde, weil dann die Röhren leichter und gleichmäßiger ansprachen.

3. *Ionisationsmessungen.* An die Sonden wurden aus einer Hochspannungs-Akkumulatorenbatterie Spannungen angelegt und die beim Erregen der Ringentladung auftretenden Ströme gemessen. Zunächst wurde eine Leitfähigkeitskurve für konstante Sondenspannung von 60 Volt und veränderten Dampfdruck aufgenommen. Dabei ergab sich in mehreren Meßreihen genau dieselbe charakteristische Kurve, wie sie von Wachsmuth (a. a. O.) für verschiedene Gase erhalten wurde. Sie ist in Fig. 2 abgebildet und zeigt von 17 mm bis etwa 0,5 mm Dampf-

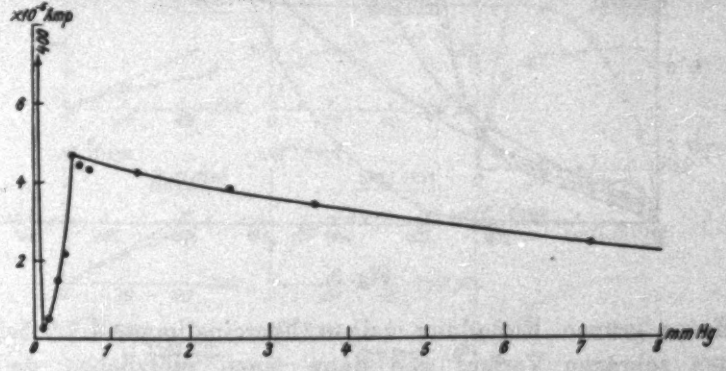


Fig. 2.

druck einen langsamen Anstieg (diffuse grüne Entladung); dann von 0,5 mm bis fast 0,1 mm einen steileren Abfall (schwache grauweiße Ringentladung); mit dem steilen und plötzlichen Wiederanstieg bei 0,11 mm setzt der helle, weiße Ringstrom ein. — In jedem dieser drei Gebiete wurden ferner Kurven bei konstantem Dampfdruck und von 0 bis 700 Volt veränderter Sondenspannung aufgenommen; und zwar im Gebiet des ersten Anstiegs und der diffusen grünen Entladung jeweils bei 17 mm, 7,1 mm, 2,68 mm und 0,87 mm Dampfdruck, im Gebiet des Abfalls und des schwachen grauweißen Ringes bei

0,27 mm und im Wiederanstieg und weißen Ringstrom bei 0,07 mm. Sie sind in Fig. 3 als Mittel zweier gut übereinstimmender Messungen aufgezeichnet. Die Kurve für 0,07 mm ist in besonderem Maßstabe aufgetragen und verläuft von 150 Volt an bis zu den höchsten Sondenspannungen nahezu horizontal nach Art einer Sättigungskurve. Bei 0,27 mm zeigt sich ebenfalls anfänglich noch ein horizontaler Verlauf, der aber dann in einen stetigen schrägen Anstieg bis zu den höchsten Sondenspannungen übergeht. Die Kurven im Gebiete der

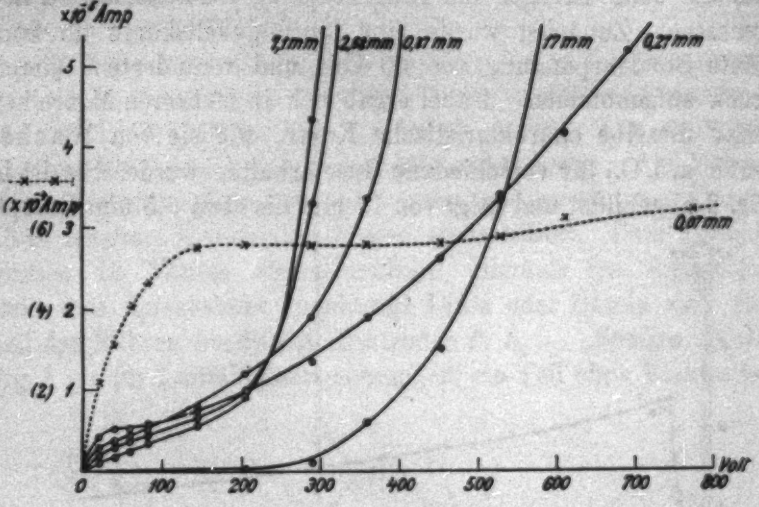


Fig. 3.

diffusen grünen Entladung zeigen übereinstimmend zunächst einen schrägen Verlauf und dann einen plötzlichen steilen Anstieg. Dieser ist der Glimmentladung zuzuschreiben, die bei 0,87 mm, 2,68 mm und 7,1 mm mit einer Sondenspannung von 450 Volt, bei 17 mm mit 700 Volt auch nach dem Ausschalten der Ringstromerregung zwischen den Sonden überging. Sie tritt nur in der erregten Röhre auf, bleibt nach dem Ausschalten der Erregung bestehen und erlischt erst beim Verringern der Sondenspannung; eine erneute Erhöhung der Sondenspannung, auch bis zu den höchsten Werten, war jedoch nicht imstande, sie wieder hervorzurufen ohne Erregung der Ringentladung. Bei höheren Sondenspannungen zeigt die Glimmentladung ausgeprägte Schichtung; hin und wieder geht sie

auch in einen Vakuumlichtbogen über. Da hierbei ziemlich starke Ströme auftreten, mußten Galvanometer und Hochspannungsbatterie durch Zwischenschaltung eines Wasserwiderstandes gegen allzustarke Beanspruchung geschützt werden.

Bei den Kurven für konstante Sondenspannung war schon in den Arbeiten von Wachsmuth (a. a. O.) zur Überwindung des Kathodenfalls eine Spannung von 60 Volt angelegt worden, bestand also ebenfalls die Möglichkeit eines Einflusses der Glimmentladung. Ob hierdurch der Verlauf der Kurve Fig. 2 beeinträchtigt ist, war daher zu prüfen. Dies ist möglich, indem man die wirklichen Leitfähigkeiten für unendlich kleine Sondenspannung, d. h. also die Anfangstangenten der Kurven Fig. 3 als Funktion des Druckes aufzeichnet. Hierbei wird der Verlauf der Kurve nicht verändert, wie Fig. 4 und 5 für

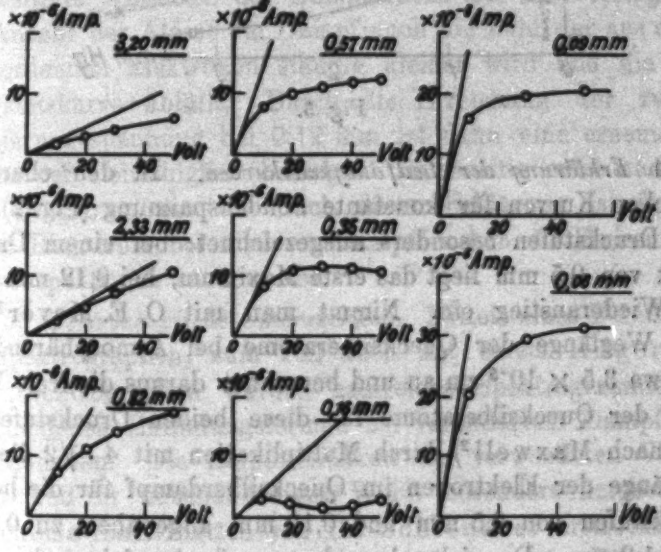


Fig. 4.

analoge Versuche in Luft zeigt, welche zur Kontrolle der früheren Messungen von Wachsmuth in Hg-freier Luft vorgenommen wurden. Fig. 4 gibt die Stromspannungskurven mit ihren Anfangstangenten für acht verschiedene Drucke, und in Fig. 5 sind diese Anfangstangenten als Funktion des Druckes auf-

getragen. Zum Vergleich ist in Fig. 5 eine Kurve für konstante Sondenspannung von 60 Volt gestrichelt eingezeichnet.

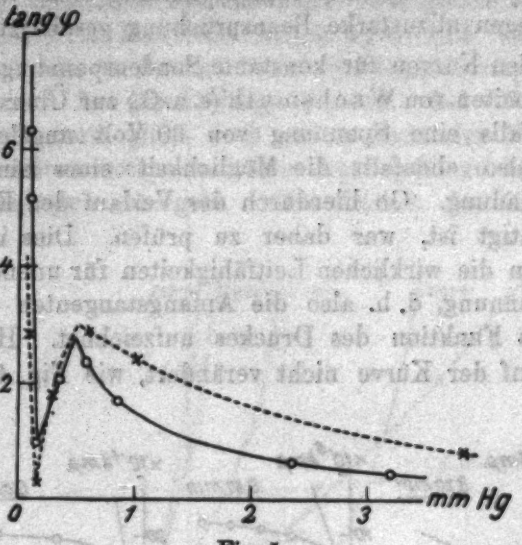


Fig. 5.

4. *Erklärung der Leitfähigkeitskurven.* In den charakteristischen Kurven für konstante Sondenspannung (Fig. 2) sind zwei Druckstufen besonders ausgezeichnet: bei einem Dampfdruck von 0,5 mm liegt das erste Maximum, bei 0,12 mm setzt der Wiederanstieg ein. Nimmt man mit O. E. Meyer[1]) die freie Weglänge der Quecksilberatome bei Atmosphärendruck zu etwa $3{,}5 \times 10^{-5}$ cm an und berechnet daraus die freie Weglänge der Quecksilberatome für diese beiden Druckstufen, so folgt nach Maxwell[2]) durch Multiplikation mit $4 \cdot \sqrt{2}$ die freie Weglänge der Elektronen im Quecksilberdampf für die beiden Druckstufen von 0,5 mm und 0,12 mm angenähert zu 0,8 cm bzw. 1,2 cm. Da sich aber das maximale elektrische Feld innerhalb der Kugelröhre in der Ebene der Erregungsspule aus den Daten des Erregungskreises auf etwa 30×10^8 cgs = 30 Volt/cm berechnet, so würden darin die Elektronen bei diesen Druckstufen jeweils Feldstrecken von ungefähr 9 Volt/cm

1) O. E. Meyer, Die kinetische Theorie der Gase, S. 197. 1899.
2) J. C. Maxwell, Phil. Mag. (4) 19. S. 29. 1860.

bzw. 36 Volt/cm frei durchlaufen. Die so erreichten Voltgeschwindigkeiten entsprechen aber mit einer für die ungenauen Feld- und Weglängenwerte recht guten Annäherung den beiden Ionisierungsspannungen des zweiwertigen Quecksilbers; die zweite ist zwar noch unbekannt, beträgt aber mindestens das Doppelte der ersten[1]), so daß zur Wegnahme beider Elektronen mindestens die dreifache Voltgeschwindigkeit erforderlich ist.

Der Verlauf der Leitfähigkeitskurve im Quecksilberdampf läßt sich dann mit abnehmendem Dampfdruck so erklären: Die Leitfähigkeit wird eingeleitet durch einige vorhandene Elektronen, deren Zahl ständig wächst und bei 0,5 mm Dampfdruck mit der ersten Ionisierungsspannung zunächst einen maximalen Wert erreicht; der erste Anstieg der Kurve. Mit der Erreichung der ersten Ionisierungsspannung ist praktisch die höchste Ausbeute an erzeugten Elektronen erzielt, so daß bei weiterer Abnahme des Dampfdrucks mit der Verringerung der Anzahl der Atome im Dampf auch die Zahl der aus diesen freiwerdenden Elektronen ständig kleiner wird und die Leitfähigkeitskurve abfällt. Durch die Erreichung der zweiten Ionisierungsspannung bei 0,12 mm ist dann eine erneute Zunahme der Leitfähigkeit bedingt. Gleichzeitig setzt auch der helle Ringstrom ein. — Nach dieser Erklärung ist für den hellen Ringstrom bei niederen Dampfdrucken die Emission des Funkenspektrums zu erwarten.

5. *Spektroskopische Untersuchung.* Mittels eines Fueßschen Glasspektrographen, zum Teil auch mit einem Hilgerschen Quarzspektrographen wurden zahlreiche Spektrogramme der verschiedenen Entladungsformen bei verändertem Dampfdruck aufgenommen. Die Empfindlichkeit der verwendeten Viridin-Inalo- und in liebenswürdiger Weise besonders hergestellten Panchroma-Inalo-Platten von Dr. Schleußner erstreckte sich bis 5800 bzw. 6250 Å und wies ein Minimum im Blaugrünen bei etwa 5000 Å auf; nach kurzen Wellen war die Durchlässigkeit des Glasspektrographen bereits im Gebiete von 3800 Å merklich beeinträchtigt, und auch bei Verwendung des Hilger wurden von der Glaswand der Versuchsröhren nur

1) E. Fues, Ann. d. Phys. 63. S. 19. 1920 und W. Gerlach, Die experiment. Grundlagen der Quantentheorie S. 139. 1921.

Wellenlängen über 3340 Å durchgelassen. Fig. 6 zeigt eine solche Aufnahmeserie. Nach den Ausmessungsergebnissen sind im hellen weißen Ringstrom bei 0,07 mm Dampfdruck (Fig. 6a), der mit dem steilen Wiederanstieg der Leitfähigkeitskurve Fig. 2 zusammenfällt, Triplets, Einfachlinien und Kombinationsserien des Quecksilbers sowie zahlreiche Funkenlinien auch bei einer Belichtung von wenigen Minuten intensiv und bis zu hohen Gliedern angeregt. In der schwachen grauweißen Ringentladung bei 0,45 mm Dampfdruck (Fig. 6b) — Abfall der

Fig. 6.

Leitfähigkeitskurve — fehlen trotz achtstündiger Belichtung die Funkenlinien völlig und treten nur wenige, niedrige Serienglieder auf: mit wenig geschwächter Intensität das Triplet $2{,}5\,s - 2p_t$ der Hauptserie (5461, 4358 und 4047 Å), stark geschwächt die Einfachlinien $2P - 3D$ (5791 Å), $2P - 4D$ (4348 Å) — beide auch als Kombinationen $2P - md'''$ erklärt — und $2P - 3{,}5S$ (4916 Å), sowie die Kombinationen $2P - 3d'$ (5770 Å), $2P - 4d'$ (4339 Å) und $2p_2 - 2{,}5S$ (4078 Å). Die diffuse grüne Entladung (Fig. 6c u. d) im Gebiete des ersten, langsamen Anstiegs der Leitfähigkeitskurve zeigt, ebenfalls bei achtstündiger Belichtung, dieselben wenigen Serienglieder wie der schwache grauweiße Ring, daneben ein strukturloses kontinuierliches Band, dessen Ausdehnung von der Plattenempfindlichkeit und optischen Durchlässigkeit abhängig ist; es wurde in unsern Aufnahmen bei 2,7 mm Dampfdruck bis zu 6300 bzw. 3400 Å, bei 17 mm bis 6500 und 3300 Å verfolgt.

Das Auftreten der Funkenlinien für niedrige Dampfdrucke wurde auch bei einer Versuchsreihe mit Natriumdampf beobachtet; das Funkenspektrum des Natriums liegt zwar hauptsächlich im Ultraviolett, aber von dem als Verunreinigung aus der Ausgangssubstanz herrührenden und vermöge seines höheren Dampfdrucks zunächst stärker angeregten Kalium erschienen bei der niedrigsten Druckstufe zahlreiche intensive Funkenlinien, die bereits in der nächsten Druckstufe völlig ausgelöscht sind im Gegensatz zu den ungeschwächten Serienlinien. Eine Angabe der Dampfdrucke und genaue Auswertung besonders der Leitfähigkeitsmessungen an der Natriumröhre war aber infolge der Gegenwart dieser Verunreinigungen unmöglich, zumal auch bei den in Betracht kommenden Temperaturen die Versuchsröhren durch Absorption des Natriums im Glase rasch unbrauchbar wurden, selbst bei Verwendung von Glas 59^{III} von Schott u. Genossen. Aus diesem Grunde wurde auch auf eine Wiederholung der Natriumversuche unter Ausschluß der Verunreinigungen verzichtet.

6. *Anhang.* Zum Vergleich wurde die Entladung in Quecksilber-Geißlerrohren aus Glas und Quarz untersucht, die durch Außenelektroden in den oben beschriebenen Schwingungskreis eingeschaltet und in einem röhrenförmigen Ofen angeheizt wurden. Sie sprachen wenig über Zimmertemperatur an mit einem blauweißen Leuchten, das erst bei 300 mm Dampfdruck erlischt, und wurden bei Dampfdrucken von 0,07 mm, 0,45 mm, 2,7 mm, 17 mm, 65 mm und 192 mm spektrographiert. Hier erscheinen infolge der durch die Kapillare stark gesteigerten Entladungsdichte im Gegensatz zum Ringstrom die Linien fast sämtlich noch beim höchsten Dampfdruck, auch die Funkenlinien werden erst bei 2,7 mm und 17 mm stark geschwächt oder ausgelöscht. — Verbreiterung durch Druck und Temperatur zeigen besonders die Linien der ersten Tripletnebenserie zunehmend mit der Gliednummer und innerhalb desselben Gliedes mit wachsender Nummer der Komponente abnehmend[1]; auffällig ist bei höheren Dampfdrucken die scharfe Begrenzung der Resonanzlinie 2537 Å nach kurzen Wellen hin, während sie bei niederen Dampfdrucken beiderseits verwaschen ist. —

1) Vgl. G. Wendt, Ann. d. Phys. 45. 1257—1284. 1914.

Das strukturlose kontinuierliche Band tritt auch hier auf bei 2,7 mm und nimmt bei höheren Dampfdrucken stark zu an Intensität und Ausdehnung; bei 65 mm läßt es sich bis unter 2300 Å verfolgen. — Außerdem treten aber zahlreiche Banden auf, die bei der Ringentladung vollkommen fehlen. In ihren Schwingungsdifferenzen scheinen Gesetzmäßigkeiten angedeutet: z. B. sind die den Linien $2p_1 - mD$ und $2p_2 - mD$ vorgelagerten Banden ungefähr auf der Schwingungsdifferenz 29 bzw. 20 aufgebaut, und vor $2p_3 - mD$ fehlen die Banden; ebenso liegen bei $2{,}5s - 2p_1$ und $2{,}5s - 2p_2$ Differenzen von 35 bzw. 27 zugrunde. Möglicherweise handelt es sich hier um die Schwingungsbanden verschiedener heteropolarer Hg_2-Moleküle, die den verschiedenen Anregungszuständen des Hg-Atoms entsprechen; doch genügt das vorliegende Material nicht zu einer bestimmten Aussage. — Von den in Kaysers Handbuch der Spektroskopie verzeichneten Banden des Quecksilbers wurde bei diesen Röhren, die ihrer ganzen Herstellung nach als sehr rein anzusprechen sind, keine einzige gefunden.

7. *Zusammenfassung.* I. Die Ringentladung bedarf zu ihrer Entstehung freier Ionen oder Elektronen, welche erforderlichenfalls durch Radiumbestrahlung geschaffen werden. Sie werden im elektrischen Wechselfeld beschleunigt und erreichen hierbei auf ihrer freien Weglänge genügend Energie zur Anregung, bzw. zur Ionisation, bzw. zur mehrfachen Ionisation der von ihnen gestoßenen Atome. Welche dieser Anregungsstufen bevorzugt wird, ist bei konstanter Erregung nur von der freien Weglänge, also dem Druck des Dampfes oder Gases im Entladungsgefäß abhängig. Dies wird durch die Übereinstimmung der qualitativ berechenbaren Stoßenergie, der Messung der Anzahl der freien Elektrizitätsträger und der Untersuchung der Spektra bestätigt.

II. Es wurde ein bisher anscheinend unerforschtes Bandenspektrum des Quecksilbers gefunden, welches im Gegensatz zu den bisher bekannten Bandenspektren im Hg wirklich einem Hg_2-Molekül anzugehören scheint.

Die vorstehenden Untersuchungen sind im physikalischen Institut der Universität Frankfurt ausgeführt. Herrn Geh.-Rat Wachsmuth möchte ich auch an dieser Stelle für die An-

regung und Förderung meiner Arbeit danken; ebenso den Herren Professoren Gerlach und Seddig. Der vorliegende Auszug aus der schon im Mai vorigen Jahres[1]) abgeschlossenen Dissertation gelangt aus gesundheitlichen Gründen erst jetzt zur Ausführung.

Frankfurt a. M., im April 1923.

---

1) Vgl. die vorläufige Veröffentlichung: Verh. d. D. Phys. Ges. 24. S. 5—6. 1922.

(Eingegangen 8. Juni 1924.)

8. *Über die Atomverteilung in Mischkristallreihen;* von G. Tammann.

G. Borelius[1]) hat kürzlich behauptet, daß die Deutung der chemischen Einwirkungsgrenzen in Mischkristallreihen auf Grund der Annahme einer bestimmten Atomverteilung, nämlich der *normalen*, unbegründet ist. Die Gründe, welche für die normale Atomverteilung sprechen, hat Borelius nicht angeführt, wohl aber einen, der gegen sie zu sprechen scheint. Im folgenden sollen die Gründe, welche für und wider die normale Atomverteilung angeführt werden können, kurz besprochen werden.

Die normale Verteilung zweier Atomarten in einem Mischkristall ist diejenige, die bei bestmöglicher Vermischung beider Atomarten der Symmetrie der beiden Endglieder der Mischungsreihe entspricht. Bei dieser Verteilung muß die Besetzung von Gruppen der Gittergeraden in gleichen kristallographischen Richtungen dieselbe sein. Herstellbar ist die normale Verteilung in folgender Weise. Das Gesamtgitter denkt man sich in Teilgitter zerlegt, einen Teil desselben mit einer Atomart und den anderen Teil mit der anderen besetzt. In dieser Weise können die Modelle der normalen Verteilung für die Molenbrüche $m/2^n$, wo m und n ganze Zahlen sind, hergestellt werden.[2])

Bringt man einen Mischkristall mit regelloser Atomverteilung in ein Temperaturgebiet, in dem die Atome nicht nur um ihre Gitterpunkte schwingen, sondern auch ihre Plätze miteinander vertauschen, so wird die regellose Verteilung der normalen zustreben. Denn um die Atome beider Arten sind die

1) G. Borelius, Ann. d. Phys. 74. S. 216. 1924.

2) Die chemischen und galvanischen Eigenschaften von Mischkristallreihen und ihre Atomverteilung. L. Voss, Leipzig 1918. S. 15—49 oder Zeitschr. anorg. u. allg. Chemie 107. S. 15—49. 1919. Die folgenden Hinweise „a. a. O." beziehen sich auf diese Monographien.

Kraftfelder verschieden, daher wird sich ein Zustand ausbilden, in dem diese Verschiedenheit nach Möglichkeit ausgeglichen ist. Diesem Zustand entspricht das Minimum des thermodynamischen Potentials und diesem die bestmögliche Durchmischung beider Atomarten, die mit der Gittersymmetrie verträglich ist.

Da zur Herstellung der normalen Atomverteilung die Möglichkeit des Platzwechsels gegeben sein muß, und da nicht nur gleichartige Atome ihre Plätze wechseln werden, so kann sich die normale Verteilung nicht fehlerlos herstellen. Diese Fehler werden nach Abkühlung des Mischkristalls auch im Temperaturgebiet fehlenden Platzwechsels bestehen bleiben.

1. Bei fehlerhafter normaler Verteilung sind die für die streng normale Verteilung charakteristischen Interferenzen reflektierten Röntgenlichtes nicht zu erwarten. Auf die Einwirkungsgrenzen werden dagegen solche Fehler keinen merklichen Einfluß haben.

Im Spektrum des von einem Mischkristall mit streng normaler Verteilung reflektierten Röntgenlichtes sollten gewisse Linien auftreten, die den Spektren der beiden Endglieder der Mischkristallreihe fehlen. Nimmt man an, daß auf einer Netzebene des Gitters von 100 Atomen die Lage eines Atoms der normalen Verteilung nicht entspricht, und wird die Intensität jedes Strahles beim Durchdringen von 100 Netzebenen auf die Hälfte geschwächt, so besteht eine hohe Wahrscheinlichkeit, daß jeder Strahl bei einer Schwächung auf die Hälfte auf einen Fehler der normalen Verteilung trifft. Dadurch werden die Interferenzen, die der normalen Verteilung entsprechen, erheblich geschwächt, oder in die diffuse Strahlung bei regelloser Verteilung verwischt.

Die chemischen und galvanischen Einwirkungsgrenzen werden aber bei einer so geringen Abweichung von der normalen Verteilung noch sehr scharf sein, da eine Anhäufung der Fehler aufeinanderfolgender Netzebenen auf einer Gittergeraden außerordentlich unwahrscheinlich ist. Die Einwirkungsgrenzen sind also unempfindlich gegen Fehler der normalen Verteilung, während die Interferenzen, welche der normalen Verteilung entsprechen, als Integralwerte über alle Fehler auf

einer Reihe von Netzebenen viel empfindlicher gegenüber Fehlern der normalen Verteilung sind.

Scherrer[1]) und Wever[2]) haben bei der Cu-Au-Legierung mit 0,25 Mol Au die der normalen Verteilung entsprechenden Interferenzen nicht gefunden. E. C. Bain[3]) behauptet allerdings, sehr schwache Linien bei diesem Mischkristall gefunden zu haben, die der normalen Verteilung entsprechen.

Es wäre möglich, daß die Zahl der Fehler der normalen Verteilung durch stufenweises Abkühlen erheblich verkleinert werden könnte, und daß dann die der normalen Verteilung entsprechenden Interferenzen hervortreten würden.

2. Mischkristalle aus Lösungen unterscheiden sich von Mischkristallen aus Schmelzen.

Wenn ein Mischkristall in einer Lösung bei einer Temperatur entsteht, bei der ein Platzwechsel der Moleküle in ihm nicht mehr stattfindet, dann wird in ihm die regellose Verteilung bestehen, da die normale Verteilung sich nur im inneren Kraftfelde des Mischkristalles ausbilden kann. Dementsprechend ist zu erwarten, daß Mischkristalle, entstanden aus Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur, sich von Mischkristallen derselben Zusammensetzung, die aus einer Schmelze entstanden sind, unterscheiden werden. Das trifft auch sowohl für Salze, als auch für metallische Mischkristalle zu. Beispielsweise beträgt die Lösungswärme eines Mischkristalls mit 35 Proz. KBr und 75 Proz. KCl, entstanden bei 15° aus der gesättigten Lösung, — 53,2 cal pro Gramm, während die des Mischkristalls derselben Zusammensetzung aus der Schmelze — 52,3 cal pro Gramm beträgt. Bei den reinen Salzen liegt dieser Unterschied innerhalb der Fehlergrenzen der Bestimmungen von 0,3 cal/g.[4])

Die Röntgenspektren der Mischkristalle mit 0,25 und 0,5 Mol. KBr aus der Schmelze und aus der Lösung zeigten nach der Mitteilung von Hrn. Dr. Wever keinen Unterschied, obwohl ihr Energiegehalt verschieden war. Auch dieses Beispiel lehrt, daß die Spektren des Röntgenlichts nicht als emp-

1) u. 2) Nach privater Mitteilung.

3) E. C. Bain, Chem. and Met. Eng. 26. 655. 1922.

4) G. Tammann u. W. Krings, Zeitschr. anorg. u. allg. Chemie 130. S. 229. 1923.

findlichste Methode zur Entscheidung der Verteilungsfrage anzusprechen sind.

Ein zweites Beispiel isomerer Mischkristalle ist folgendes. Aus einer heißen NaCl und AgCl gesättigten Lösung scheiden sich AgCl-haltige NaCl-Würfel aus, die 0,064 Mol AgCl enthalten. Diese Kristalle werden im Licht schnell graublau, während Mischkristalle derselben Zusammensetzung aus der Schmelze im Laufe von Monaten durch Tageslicht nicht verändert werden.

Bei der Elektrolyse der Lösungen gemischter Elektrolyte scheiden sich an der Kathode kristallinische, metallische Niederschläge ab, deren Potentiale in ganz anderer Weise von der Zusammensetzung abhängen als die aus der Schmelze entstandenen Mischkristalle. Auch in chemischer Beziehung sind beide Mischkristallreihen mit höheren Gehalten der edleren Komponente voneinander wesentlich verschieden.[1])

Die Existenz isomerer Reihen von Mischkristallen weist auf eine verschiedene Verteilung der Atome in beiden Reihen hin. In der regellosen und in der normalen Verteilung sind diese beiden gegeben, da andere regelmäßige Verteilungen ausscheiden, die wohl der Gittersymmetrie[2]), nicht aber der bestmöglichen Durchmischung entsprechen. Welche der beiden Verteilungen den aus Schmelzen bei erhöhter Temperatur entstandenen Mischkristallen entspricht, kann kaum zweifelhaft sein.

3. Die Lage der Einwirkungsgrenzen.

Die Einwirkungsgrenzen chemischer Agentien auf metallische Mischkristalle sind besonders scharf und können bei ein und derselben Mischkristallreihe für verschiedene Agentien bei sehr verschiedenen Molenbrüchen der edleren Komponente liegen. Bei den Cu-Au-Mischkristallen bei $^1/_8$, $^2/_8$ und $^4/_8$ Mol Au, bei den Ag-Au-Mischkristallen bei $^2/_8$ und $^4/_8$ Mol Au. Wenn die unedlere Komponente besonders unedel ist, so rückt die Einwirkungsgrenze zu höheren Molenbrüchen des edleren Metalls; bei den Mischkristallen des Mn und Ag liegt sie bei $^6/_8$ Mol Ag. Es kommt vor, daß diese Einwirkungsgrenzen von gewissen Agentien überschritten oder nicht ganz erreicht werden.

1) a. a. O. S. 224—227 u. 231—235, sowie Creutzfeldt, Zeitschr. anorg. u. allg. Chemie 121. S. 25. 1922.

2) a. a. O. S. 22—24.

Die Gründe hierfür sind sekundärer Natur, auf die hier nicht einzugehen ist.

Wesentlich ist, daß die Deutung der genannten Einwirkungsgrenzen sich zwanglos aus der normalen Verteilung ergibt[1]), während bei Annahme der regellosen Verteilung diese Deutung nicht ausgeführt werden konnte. Nimmt man die normale Verteilung an, so hat man eine bestimmte, eindeutige Verteilung. Bei der Annahme der regellosen Verteilung steht man viel unbestimmteren Verhältnissen gegenüber, und es ist nicht zu übersehen, welche Annahmen zu den Einwirkungsgrenzen bei $n/8$ Mol führen können.

4. Über Versuche, die Einwirkungsgrenzen aus der regellosen Verteilung abzuleiten.

G. Masing[2]) hat aus der regellosen Verteilung eine Einwirkungsgrenze bei $^2/_3$ Mol der edleren Komponente abgeleitet. G. Borelius[3]) leitet aus der regellosen Verteilung eine Grenze bei $^1/_2$ Mol ab. Aus der regellosen Verteilung zweier Atomarten kann jede Einwirkungsgrenze abgeleitet werden. Die Wahrscheinlichkeit, daß der Molenbruch eines größeren Atomkomplexes ($1 \cdot 10^5$ Atome) von dem der Gesamtmischung mit einer viel größeren Anzahl von Atomen um nur $\pm$ 0,004 Mol abweicht, ist gleich 0,01. Daher ergibt sich für jeden Molenbruch eines solchen Atomkomplexes, je nach der Annahme betreffend seiner Angreifbarkeit durch ein Agens eine scharfe Einwirkungsgrenze unbestimmter Lage. Das gilt sowohl für 0,5 Mol der Gesamtwirkung, als auch jeden anderen Molenbruch. Eine bestimmte Lage einer Einwirkungsgrenze läßt sich nur aus der *normalen* Verteilung ableiten.

1) a. a. O. S. 181—186.
2) G. Masing, Zeitschr. anorg. u. allg. Chemie 118. S. 293. 1920.
3) G. Borelius, Ann. d. Phys. 74. S. 216. 1924.

(Eingegangen 3. Juli 1924.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

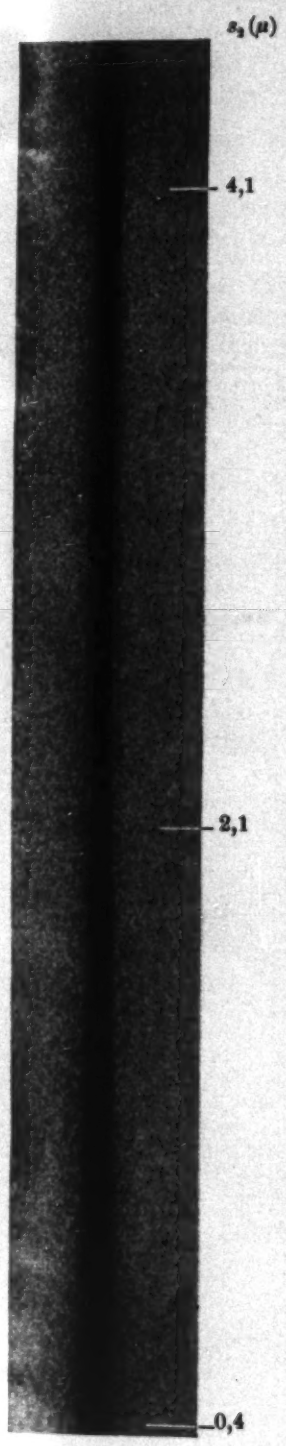


Fig. 1.

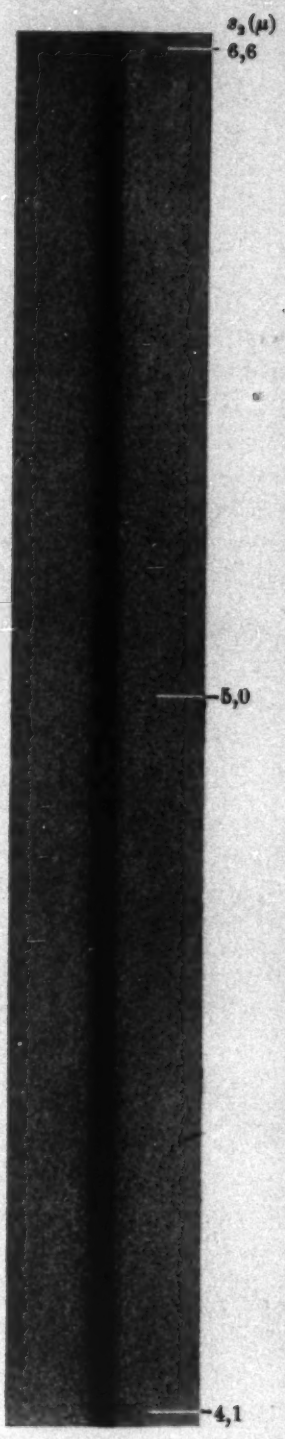


Fig. 2.

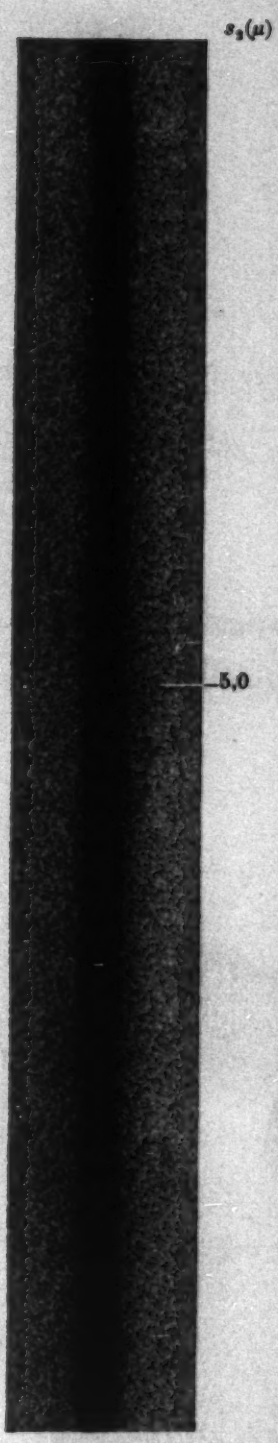


Fig. 3.

B. Walter.

1924. № 19.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 75.

1. *Über die durch α-Strahlen erregte Elektronenemission;*

von A. Becker.

In einer früheren Arbeit[1]) habe ich einen weitgehenden Parallelismus zwischen lichtelektrischer und glühelektrischer Wirkung nachgewiesen[2]) und im Zusammenhang damit die

1) A. Becker, Ann. d. Phys. 60. S. 30. 1919.

2) Dieser Nachweis stützte sich vornehmlich auf die beiden experimentellen Untersuchungen der Herren O. W. Richardson und K. T. Compton (Phil. Mag. 24. S. 575. 1912) und des Hrn. C. Ramsauer (Ann. d. Phys. 45. S. 1121. 1914) über die Geschwindigkeitsverteilung der lichtelektrischen Elektronen bei Erregung mit homogenem Licht. Diese in der Versuchsweise prinzipiell voneinander verschiedenen Arbeiten sind, wie ich gezeigt habe, in ihren für unsere Frage in Betracht kommenden Ergebnissen in so guter Übereinstimmung, daß man schon darin, ganz abgesehen von der Sorgfalt ihrer Durchführung, ein wesentliches Kriterium für die Sicherheit dieser Ergebnisse erblicken darf. Es ist trotzdem — namentlich im Hinblick auf die abweichenden Versuchsergebnisse der Herren R. A. Millikan (Phys. Rev. 7. S. 355. 1916), A. E. Hennings u. W. H. Kadesch (Phys. Rev. 8. S. 209 u. 221. 1916) und P. E. Sabine (Phys. Rev. 9. S. 260. 1916) — mehrfach versucht worden, in dem namentlich von Hrn. Ramsauer betonten Fehlen einer bestimmt definierten Höchstgeschwindigkeit der emittierten Elektronen einen Widerspruch mit dem Quantengesetz und damit ein Anzeichen von Versuchsfehlern nachzuweisen.

Wenn die Schlüsse meiner früheren Arbeit, wie die nähere Überlegung zeigt, auch nicht wesentlich von dieser speziellen Frage beeinflußt sind — vgl. auch eine gewisse experimentelle Bestätigung von anderer Seite (K. Bergwitz, Verh. d. D. phys. Ges. 3. Reihe 3. S. 25. 1922) — so bleibt andererseits zu bemerken, daß mir die Berechtigung des genannten Einwandes auch trotz der Arbeit des Hrn. O. Klemperer (Zeitschr. f. Phys. 16. S. 280. 1923) überhaupt noch nicht zweifelsfrei festgestellt zu sein scheint. Denn wenn auch die Versuchsgenauigkeit der Ramsauerschen Methode bei den größeren Voltgeschwindigkeiten — da sie direkt Lineargeschwindigkeiten mißt — diejenige bei den kleineren Geschwindigkeiten nicht ganz erreichen wird, so bleibt doch die Überschreitung des nach der einfachen Quantenbeziehung zu erwartenden

Vermutung geäußert, daß die verschiedenen Formen der Energieumsetzung, die uns in der Auslösung von Elektronen aus der Materie entgegentritt, ganz allgemein einen gewissen durch den Atombau bedingten Grundmechanismus gemeinsam haben könnten. Dies soll durch die vorliegende Untersuchung in einem neuen Falle, der Elektronenauslösung durch α-Strahlen, weiter verfolgt werden.

Die Lösung dieser Aufgabe verlangt die einwandfreie Feststellung der Geschwindigkeitsverteilung der von den α-Strahlen aus Metallen ausgelösten Elektronen und eine vergleichsweise Zusammenstellung der gesicherten Ergebnisse mit der die beiden vorgenannten Erregungsarten betreffenden Kenntnis.

Die bisherige Literatur über dieses Erscheinungsgebiet der sog. δ-Strahlung vermag trotz ihres außerordentlichen Umfangs hierzu nichts Entscheidendes beizutragen. Dies mag einerseits an der nicht geringen Schwierigkeit liegen, welche der eindeutigen Ermittlung aller Eigenschaften der auftretenden Elektronenstrahlung entgegensteht; andererseits ist es zweifellos auf die durchweg nicht ausreichende Beachtung der für solche Untersuchungen grundlegenden Gesichtspunkte zurückzuführen, wie ich sie in einer vorhergehenden Arbeit[1]) zusammenfassend betrachtet habe. Da im allgemeinen bei der begrenzten Intensität der zu untersuchenden Strahlen nur elektrische Meßmethoden in Betracht kommen können, so handelt es sich vor allem um die Verwirklichung solcher Feldverhältnisse, wie sie dem theoretischen Einblick völlig zugänglich sind. Da außerdem meist mehrere verschiedene Erscheinungen in einer kaum lösbaren gegenseitigen Ver-

---

Höchstwerts so groß und so deutlich, daß man Versuchsfehler von einem Ausmaß annehmen müßte, für welches die Arbeit keinerlei Begründung bietet. Noch größerer Schwierigkeit würde man begegnen bei dem Versuch, die gute Übereinstimmung der Geschwindigkeitsverteilungakurven des Hrn. Ramsauer mit denjenigen der Herren Richardson u. Compton (vgl. A. Becker, Ann. d. Phys. 58. S. 462. 1919) auf äquivalente Fehler bei den letztgenannten Beobachtern zurückführen zu wollen. Auch vom Standpunkt der Theorie erschiene das Auftreten höherer Geschwindigkeiten immerhin möglich.

1) A. Becker, Ann. d. Phys. 58. S. 393. 1919.

knüpfung das Versuchsergebnis beeinflussen, so bedarf es nicht nur weitgehender kritischer Analyse, sondern auch möglichst eingreifender Variation des Meßverfahrens.

Als ausgeprägteste Feststellung der bisherigen Untersuchungen erscheint das vielfach übereinstimmend gefundene, mehr qualitative Ergebnis, daß die Geschwindigkeit der emittierten Elektronen die Größenordnung von einigen Volt besitze und daß diese weder von der Geschwindigkeit der α-Strahlen, noch von der Natur des emittierenden Stoffes in merklichem Betrag abhänge.[1]) Daß daneben auch größere Austrittsgeschwindigkeiten bis zur Größenordnung von 1000 Volt nachweisbar seien, wird namentlich von Hrn. Bumstead[2]) aus seinen Beobachtungen geschlossen. Zuverlässiges Material über die genaue Größe und die Verteilung der Geschwindigkeiten, deren Kenntnis für die Entscheidung unserer Frage unerläßlich ist, fehlt aber vollständig.

Die gegenwärtige Arbeit sucht diese Lücke so weit auszufüllen, als dies zur Beantwortung der aufgeworfenen Hauptfrage unerläßlich erscheint. Sie geht dabei unter teilweiser Nachprüfung älterer Beobachtungen systematisch vor, um alle die Grunderscheinungen begleitenden Einzelvorgänge, deren Mitwirkung die Literatur teilweise überhaupt nicht beachtet, teilweise nicht widerspruchsfrei erkannt oder nicht eliminiert hat, in dem für die Beurteilung der Tragweite des Endergebnisses notwendigen Umfang soweit möglich quantitativ sicherzustellen. Als besonders wichtig muß in dieser Hinsicht die Entscheidung der Frage erscheinen, ob überhaupt das Prinzip der Messung der Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen aus der Beeinflussung der austretenden Menge durch elektrische Felder streng einwandsfrei und also insbesondere die aus einer Metalloberfläche austretende Elektronenzahl von beschleunigenden Kräften unabhängig ist. Daneben kommen u. a. die Fragen

---

1) Vgl. z. B. die älteren Zusammenstellungen von Hrn. N. R. Campbell, Jahrb. d. Rad. u. Elektronik 9. S. 419. 1912, und von Hrn. F. Hauser, Jahrb. d. Rad. u. Elektronik 10. S. 445. 1913.

2) H. A. Bumstead u. A. G. Mc Gougan, Phil. Mag. 24. S. 462. 1912; H. A. Bumstead, Phil. Mag. 26. S. 233. 1913; Phys. Rev. 8. S. 715. 1916.

nach dem Einfluß von Reflexion bzw. Rückdiffusion der α-Strahlen und der Elektronen auf die Mengenangaben und von Kontaktpotentialdifferenzen auf die Feldangaben in Betracht.[1])

Als Meßmittel dient hauptsächlich sowohl das homogene als das zentrale elektrische Feld geeigneter Kondensatoren, deren gleichzeitige Verwendung der besonderen Absicht entspricht, aus dem mit mehr oder weniger Erfolg erreichbaren Ausschluß der auf beiden prinzipiell verschiedenen Wegen gewinnbaren Resultate aneinander die Zuverlässigkeit dieser Resultate zu prüfen. Sämtliche Messungen werden im höchsten Vakuum ausgeführt. Kittungen der Versuchsapparate sind vollständig vermieden, Schliffe auf ein Mindestmaß herabgesetzt und nur an ihren obersten Teilen mit geruchfreiem Gummifett bzw. Quecksilber gedichtet. Zu sonst erforderlichen Dichtungen wird Kupferamalgam benutzt. Die Evakuation erfolgt durch eine oder zwei Diffusionspumpen, die durch eine mit flüssigem Sauerstoff gekühlte U-Röhre mit dem Meßraum verbunden sind, unter Verwendung der rotierenden Gaede-Quecksilberpumpe als Vorpumpe. Ist das Vakuum in dieser Weise jeweils mindestens einen Tag lang aufrecht erhalten, so wird der Meßraum durch ein Quecksilberventil von den Pumpen abgetrennt und dann noch mehrere Stunden vor der Messung durch Eintauchen eines direkten Rohransatzes mit zuvor entgaster Holzkohle in flüssigen Sauerstoff auf höchstes Vakuum gebracht.[2])

Als α-Strahlenquelle wird Polonium benutzt, das auf geeigneten Kupferscheibchen in möglichst dünner und doch

---

1) Die älteren Untersuchungen lassen die Beachtung gerade der hier genannten Faktoren so gut wie vollständig vermissen. Zwar wird an einigen Stellen der Literatur die mögliche Mitwirkung von Reflexionen und Kontaktpotentialdifferenzen angedeutet, aber in keinem mir bekannten Falle tatsächlich zahlenmäßig festgestellt und in Rechnung gesetzt.

2) Der Direktion der Badischen Anilin- und Sodafabrik Ludwigshafen habe ich für die bereitwillige Überlassung besonders wirksamer Holzkohle, der Firma Gebr. Leferenz in Heidelberg für das große Entgegenkommen, mit dem sie mir jederzeit den erforderlichen Sauerstoff zur Verfügung gestellt hat, bestens zu danken.

ausreichend intensiv strahlender Schicht niedergeschlagen ist.[1]) Die α-Strahlung ist durch ihre Reichweite in Luft $R_0 = 3{,}72$ cm und ihre Anfangsgeschwindigkeit $v_0 = 1{,}59 \times 10^9$ cm/sec[2]), die $V_0 = 2{,}62 \times 10^6$ Volt oder einer Anfangsenergie von $8{,}33 \times 10^{-6}$ erg $= 1{,}99 \times 10^{-13}$ grcal pro Teilchen entspricht, charakterisiert. Da die Stärke der Präparate die Benutzung paralleler α-Strahlenbündel zur δ-Strahlenerregung leider ausschließt, muß die Frage nach einem etwaigen Geschwindigkeitseinfluß der α-Strahlen auf die Elektronenemission durch geeignete Kombination der Versuche gelöst werden.

Die zur Felderzeugung nötigen Spannungen werden, teilweise durch Abzweigen, einer Akkumulatorenbatterie entnommen und mit einem geeichten Präzisions-Voltmeter gemessen. Die Messung der Strahlladungen erfolgt mit dem Quadrantelektrometer.

I. Bestimmung der aus Metallen ausgelösten Elektronen-Mengen.

Bevor wir uns der eigentlichen Messung der Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen zuwenden, sei die Beziehung zwischen den Mengen der α-Strahlen und der von ihnen aus Metallen ausgelösten Elektronen auf einem möglichst direkten Wege festgelegt. Wir gewinnen auf diese Weise erste Anhaltspunkte zu einer nachfolgenden Prüfung der Aussagen der späteren Versuche, welche von der gleichen Frage teilweise mehr indirekt beeinflußt sind. Die Durchführung dieser Untersuchung verlangt zwei getrennte Feststellungen, nämlich einerseits diejenige der von einem bestrahlten Metall im ganzen abgegebenen bzw. aufgenommenen Ladungen und andererseits diejenige der erregenden α-Strahlenmenge.

a) Versuchsverfahren.

Die benutzte Anordnung wird aus Fig. 1 ersichtlich. Das α-Strahlenpräparat P von 4,1 mm Durchmesser befindet sich in der zylindrischen Bohrung eines verschraubbaren

---

1) Die benötigten Präparate verdanke ich dem außerordentlichen Entgegenkommen der Chininfabrik Braunschweig.

2) Vgl. St. Meyer, Jahrb. d. Rad. u. Elektronik 19. S. 334. 1923.

Messingkopfs Q, dessen Halter, von geerdeten Hüllen geschützt, durch den Messingkonus S_1 der Versuchsröhre isoliert hindurchgeführt ist und mit dem Quadrantelektrometer in Verbindung steht. Das Präparat ist in variierbarem Abstand von einer

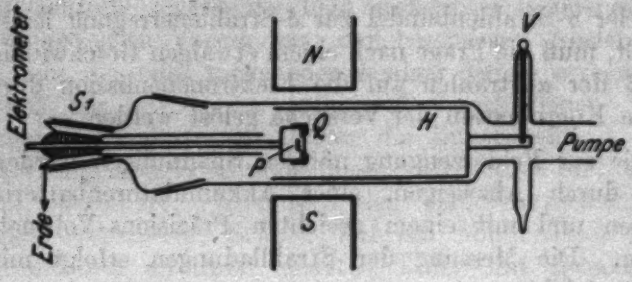


Fig. 1.

für die α-Strahlen durchlässigen Metallfolie[1]) bedeckt, so daß die Beobachtung sich auf diejenige Elektronenemission bezieht, welche *in* der Richtung der erregenden Strahlen erfolgt. Der Präparatkopf befindet sich vollständig im Innern eines einseitig verschlossenen Messingzylinders H, der, durch das Glas der Versuchsröhre ausreichend isoliert, mit Hilfe einer eingeschmolzenen Zuleitung auf beliebige Spannung gebracht werden kann. Die Röhre wird, wie bereits beschrieben, an das Pumpenaggregat angeschlossen. Für die α-Strahlmessung kommt als weiteres Hilfsmittel ein Elektromagnet N—S zur Verwendung, der mit 18 Wb. Stromstärke ein Magnetfeld liefert, welches am Orte der Strahlenquelle etwa 3000 Gauss beträgt.

Der der Beobachtung zugängliche Vorgang ist nun folgender: Ist der Strahlenraum *feldfrei*, so verliert der Präparatkopf positive Elektrizität nach Maßgabe der austretenden α-Strahlung und gleichzeitig negative Elektrizität infolge Elektronenabgabe

---

1) Dieselbe wird in allen Fällen derart aufgelegt, daß keinerlei Behinderung des Austritts der die Außenseite verlassenden Elektronen erfolgt. — Die benutzten Folien aus Edelmetall verdanke ich der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft.

seitens der durchstrahlten Metallfolie. Da die α-Strahlen aber die umgebende Hülle *H* treffen, so wird auch diese zur Elektronenquelle, und der Präparatkopf kann von dieser Seite bei der bestimmten geometrischen Anordnung einen gewissen Betrag an negativer Ladung zugeführt erhalten. Lassen wir weiterhin Reflexion bzw. Rückdiffusion der α-Strahlen und der Elektronen zu, so kann dadurch der Ladungszustand des Präparatkopfs, welcher allein der Beobachtung unmittelbar zugänglich ist, noch mehr kompliziert werden.

Die Anwendung eines ausreichenden *elektrischen Feldes* im Strahlraum bringt eine wesentliche Vereinfachung der Verhältnisse. Denn man erreicht es hierdurch, daß der Präparatkopf je nach der Richtung des Feldes keine oder alle Elektronen der Hülle aufnimmt.

Eine weitere Vereinfachung verursacht die Anwendung des *magnetischen Feldes*, sofern es die Beeinflussung der Beobachtung durch Elektronenladungen überhaupt ausschaltet und daher eine unmittelbare Messung der austretenden α-Strahlung ermöglicht.

b) Einfluß des elektrischen Feldes auf die meßbare Elektronenmenge.

Da nur Spannungsdifferenzen bis 1000 Volt zwischen *Q* und *H* benutzt werden, wird die Abhängigkeit der am Präparatkopf auftretenden Ladungen von der Höhe dieser Spannungsdifferenz ausschließlich durch deren Einfluß auf die Elektronenbewegung bestimmt, während die erzeugende α-Strahlung selbst bei ihrer sehr viel höheren Voltgeschwindigkeit[1]) praktisch völlig unbeeinflußt bleibt. Der auftretende Gang werde in Tab. 1 für zwei verschiedene Metallblättchen angegeben.

Der Anstieg der positiven Aufladung mit zunehmender positiver Spannung an der Hülle läßt zunächst zwei Deutungen zu: Man könnte nämlich darin sowohl eine Begünstigung des

---

1) Vgl. die Einleitung.

Tabelle 1.

Spannung[1]) an H	Aufladung von Q		Spannung an H	Aufladung von Q	
	Aluminium $8{,}1 \cdot 10^{-4}$ g/qcm	Gold $1{,}22 \cdot 10^{-3}$ g/qcm		Aluminium $8{,}1 \cdot 10^{-4}$ g/qcm	Gold $1{,}22 \cdot 10^{-3}$ g/qcm
Volt	Sk./Min.		Volt	Sk./Min.	
0	+17,9	+14,5			
+ 0,5	23,0		− 0,5	+11,8	
+ 1	25,8	17,4	− 1	+ 7,7	+9,0
+ 2	30,2	18,5	− 2	− 0,3	+4,7
+ 3	31,7		− 3	− 5,8	
+ 4	32,5	19,4	− 4	− 9,8	− 2,0
+ 6,2	32,9		− 6,2	16,1	
+ 10,4	33,6	20,3	− 10,4	23,8	11,7
+ 20,0	34,8		− 20,0	28,0	14,0
+ 100	35,2	20,7	− 100	39,7	22,5
+ 500	34,9	20,8	− 500	41,4	27,1
+1000	34,8	20,8	−1000	41,9	27,3

Elektronenaustritts aus dem Metallblättchen erblicken, wie sie von Hrn. Pound[2]) und Moseley[3]) angenommen worden ist, als eine Abhaltung von Elektronen der Hülle. Wenn die für die Geschwindigkeitsmessungen grundlegende erste Frage mit der gegenwärtigen Anordnung auch nicht entschieden werden kann[4]), so läßt der Elektrometergang bei negativen Spannungen doch von vornherein schließen, daß auch der zweiten Deutung wesentliches Gewicht beizulegen ist. Man erkennt ferner, daß sich der Einfluß der positiven Spannungen nur auf relativ kleine Werte derselben beschränkt und etwa bei + 20 Volt seine Grenze findet, während bei negativen Spannungen darüber hinaus noch ein deutlicher Anstieg des Elektrometergangs beobachtbar ist. Dieses Verhalten läßt vor allem den sicheren Schluß zu, daß die Mitwirkung von

1) Es ist hier die jeweils angelegte Spannung, auf 1 v. H. genau gemessen, verzeichnet. Da es sich hier nur um mehr qualitative Feststellungen handelt, ist ein Eingehen auf Kontaktpotentialdifferenzen an dieser Stelle entbehrlich.

2) V. E. Pound, Phil. Mag. 23. S. 813. 1912.

3) H. G. J. Moseley, Proc. Roy. Soc. A. 87. S. 230. 1912.

4) Die Entscheidung vgl. unter II Ab.

Gasspuren, die sich bei den höheren Spannungen deutlich geltend machen müßte, ausgeschlossen ist. Unzutreffend wäre es aber, wollte man aus dem beobachteten Gang auf die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen schließen — wie dies in ähnlichen Fällen in der Literatur vielfach geschehen ist — und etwa folgern, daß den Elektronen der Hülle eine kleinere Geschwindigkeit zukomme als denjenigen der benutzten Metallblättchen. Zu beachten ist nämlich, daß am Präparatkopf und an der zylindrischen Hülle nicht nur die Feldrichtung in bezug auf die Emissionsrichtung der Elektronen, sondern auch die Feldstärke verschieden ist. Da insbesondere die Feldstärke nach den größeren Tiefen des Zylinders hin erheblich abnimmt, bedarf es größerer negativer Potentiale desselben, um die dort emittierten Elektronen noch dem Präparatkopf zuzuführen. Mit Berechtigung ist nur zu schließen, daß die Elektronengeschwindigkeiten im Durchschnitt relativ gering sind. Dies trifft nicht nur auf die beiden mitgeteilten Fälle, sondern auf alle Beobachtungen zu, unabhängig von der Dicke und der Natur der benutzten Metalle. Es handelt sich also durchweg um Elektronen so geringer Durchdringungsfähigkeit, daß selbst die dünnsten noch gerade lochfreien Folien einen vollkommenen Schutz gegen alle Elektronen des Präparats und der es einschließenden Wände gewähren werden und daß daher nur solche Elektronen des Präparatkopfs zur Beobachtung kommen, welche in den benutzten Metallblättchen erregt werden.

Da der Elektrometergang von Spannungen über + 20 Volt an der Hülle nicht mehr beeinflußt wird, so ist sein hier erreichter Grenzwert als unverfälschtes Maß für die Ladungs*abgabe* der durchstrahlten Folie zu betrachten, d. h. als Maß für die algebraische Summe der von den austretenden α-Strahlen und Elektronen fortgeführten Ladungen. Für die beabsichtigte Festlegung des quantitativen Ausmaßes der Elektronenerregung kommt es daher nur auf die jeweilige Bestimmung dieser Grenzwerte an.

c) Der Einfluß des magnetischen Feldes.

Wie weit das Magnetfeld seinem Zwecke gerecht wird, alle Elektronen an ihrem Emissionsort festzuhalten, bedarf besonderer Prüfung. In dem starken Felde, dessen Verwendung

die benutzte enge Versuchsröhre zuläßt, ist bei der bereits erkannten geringen Größe der Elektronengeschwindigkeiten zwar mit außerordentlich kleinen Kreisen der vertikal zu den Kraftlinien verlaufenden Bahnkomponenten zu rechnen[1]); es sind aber auch die parallelen Komponenten zu beachten, die immerhin eine merkliche Fortführung der Elektronen zulassen. Eine einfache Prüfung ermöglicht die gleichzeitige Anwendung eines elektrischen Feldes, da es beide Geschwindigkeitskomponenten des Elektrons modifiziert. Wesentlich ist vor allem sein Einfluß auf die den Magnetkraftlinien parallelen Komponenten, da das Magnetfeld so stark vorausgesetzt werden kann, daß wenig erhebliche Veränderungen der vertikalen Komponenten bedeutunglos bleiben. Soll die Messung des α-Stroms mit dem Magnetfeld allein einwandsfrei sein, so muß offenbar die Hinzunahme schwächerer elektrischer Felder auf die Ergebnisse ganz ohne Einfluß sein. Wie weit dies bei geeigneter Orientierung des Magnetfelds in unserem Falle erreichbar ist, mag Tab. 2 veranschaulichen.

Tabelle 2.

α-Strahlung durch Aluminium $3{,}25 \times 10^{-3}$ g/qcm.

Elektrometergang mit Magnetfeld und Aufladung der Hülle *H* der Röhre auf				
0	− 4	+ 4	− 12	+ 12 Volt
− 4,3	− 4,5	− 4,6	− 4,2	− 3,9 Sek./Min.
4,2	5,2	4,3	4,5	4,4
5,0	4,5	4,2	4,5	4,4
4,8	4,3	4,3	4,7	4,2
4,6	4,7	4,6	4,1	4,8
4,2	4,2	4,8	4,9	4,5
4,5				
4,4				
Mittel 4,50	4,57	4,47	4,48	4,37

Die Unterschiede bei verschiedenen Spannungen sind kaum größer als diejenigen der Einzelversuche bei festgehaltener Spannung.[2])

1) Der Zusammenhang zwischen Kreisradius und Voltgeschwindigkeit ist für 3000 Gauss beispielsweise der folgende:

Volt	1	6	12,8	102
Radius	1,11	2,83	3,97	$11{,}1 \times 10^{-3}$ cm

2) Vgl. auch die späteren Magnetfeldbeobachtungen unter II A a.

d) Die pro α-Teilchen emittierte Elektronenzahl.

Bezeichnet $+\alpha$ die während einer Messung aus dem benutzten Metallblättchen austretende α-Strahlen-Ladung,

$-\delta$ die während der gleichen Zeit vom Blättchen abgegebene Elektronenladung,

so ist der im elektrischen Felde (ohne Magnetfeld[1]) bei positiven Spannungen der Hülle über 20 Volt sich einstellende Grenzwert des Elektrometergangs, wie unter b) bemerkt, ein Maß für die Summe $\delta - \alpha$. Die im folgenden mitzuteilenden Werte für diese Maßzahl[2]) sind durchweg Mittelwerte aus Beobachtungen mit variierten Spannungen zwischen $+100$ und $+1000$ Volt. Die mitzuteilenden Ergebnisse der Messungen im magnetischen Felde, welche ein Maß sind für die Größe $-\alpha$ allein, sind ebenfalls Mittelwerte aus Beobachtungen, bei denen der Zylinder H zur Kontrolle nacheinander die Spannungen 0, -4 und $+4$ Volt besitzt (vgl. Tab. 2). Der Quotient aus den Werten $|\delta - \alpha - (-\alpha)|$ und $|\alpha|$, der mit dem Verhältnis der Absolutwerte der zugehörigen Elektrometergänge identisch ist, gibt sonach das Verhältnis der Ladungen an, welche von den die Außenseite der durchstrahlten Metalle verlassenden Elektronen und α-Teilchen getragen werden. Das Verhältnis der entsprechenden Teilchenzahlen Z_β/Z_α ergibt sich hieraus durch Verdoppelung.

Diese Erwägungen haben aber, worauf zu achten ist, zur Voraussetzung, daß alle aus den Metallblättchen austretenden α-Teilchen von der umgebenden Hülle festgehalten werden, und daß infolgedessen eine Rückkehr eines gewissen Bruchteils derselben zum Präparatkopf ausgeschlossen ist.[3]) Denn sonst würde die obige Deutung des Meßergebnisses in zweifacher Weise von der Wirklichkeit abweichen, insofern nämlich alle zurückkehrenden α-Teilchen einerseits sich der

---

1) Es ist in diesem Falle nicht etwa nur der Magnetisierungsstrom ausgeschaltet, wie offenbar bei einigen ähnlichen älteren Untersuchungen (vgl. z. B. F. Hauser, Phys. Zeitschr. 13. S. 936. 1912), sondern der ganze Elektromagnet von der Versuchsanordnung entfernt.

2) Da es letzten Endes nur auf Verhältniszahlen ankommt, setzen wir an Stelle der Ladungen einfach die zugehörigen Elektrometergänge.

3) Dies ist für die *Elektronen* ohne weiteres durch die Beobachtung im stark beschleunigenden Felde sichergestellt.

Mengenbestimmung völlig entziehen und andererseits in doppeltem Maße — bei ihrem Austritt und bei ihrer Rückkehr — zur Elektronenerregung beitragen würden. Das beobachtete Verhältnis Z_δ/Z_α wäre in diesem Sinne als oberer Grenzwert zu betrachten. Aus den Untersuchungen der Herren Geiger und Marsden[1]) und aus eigenen Beobachtungen zu dieser Frage II A 4α und II B d zeigt sich nun, daß die Rückdiffusion[2]) der α-Strahlen an Metallen so geringfügig ist, daß der hierdurch verursachte Fehler in unserer Deutung denjenigen aus der Versuchsungenauigkeit (vgl. das Nachfolgende) keinesfalls übersteigt.

1. Abhängigkeit von der Foliendicke. — Die gefundene Abhängigkeit der Elektronenemission von der durchstrahlten Metalldicke wird für Aluminium durch Tab. 3 wiedergegeben. Das 4,1 mm breite α-Strahlenbündel ist in 2,82 mm Abstand vom Poloniumpräparat durch eine Kreisblende von 4,8 mm Durchmesser, welche von der jeweils benutzten Aluminiumfolie bedeckt ist, ausgeblendet. Die erste Kolonne gibt die durchstrahlte Masse pro Quadratzentimeter, die zweite und dritte Kolonne die im elektrischen bzw. magnetischen Felde

Tabelle 3.

Elektronenemission von Aluminium.

Durchstrahlte Masse	$\delta - \alpha$	$-\alpha$	$\lvert\delta/\alpha\rvert$	Z_δ/Z_α
g/qcm	Sk./Min.	Sk./Min.		
0		−1,79		
0,00081	+8,23	1,67	5,93	11,9
0,00162	9,20	1,51	7,09	14,2
0,00243	9,75	1,50	7,50	15,0
0,00324	11,33	1,49	8,60	17,2
0,00410	10,65	1,35	8,89	17,8
0,00492	7,35	0,87	9,45	18,9
0,00492	7,35	0,87	9,45	18,9
0,00570	2,53	0,29	9,72	19,4
0,00640	0,01	0,05		
0,00733	−0,12			
0,0080	+0,04			

1) H. Geiger u. E. Marsden, Proc. Roy. Soc. A. 82. S. 495. 1909.

2) Daß es sich im wesentlichen um Rückdiffusion handelt, geht aus der starken Abhängigkeit der Erscheinung von der getroffenen Schichtdicke hervor.

beobachteten Elektrometergänge, aus denen die Angaben der folgenden Kolonnen durch einfache Rechnung auf Grund der genannten Zusammenhänge hervorgehen.

Die austretende Elektronenmenge nimmt mit wachsender Blättchendicke anfänglich zu, um nach Überschreiten eines Maximums relativ schnell abzufallen. Daß die α-Strahlen-Intensität sofort abzunehmen beginnt, erklärt sich aus der sehr erheblichen Mitwirkung schiefer Strahlen, welche zum Teil schon in der dünnsten hier benutzten Folie Schichtdicken finden, welche ihre Reichweite übertreffen.[1]) Von einer Aluminiumdicke von 0,0064 g/qcm an ist weder durchdringende α-Strahlung noch Elektronenemission nachweisbar. Diese Dicke entspricht genau demjenigen Wert, welcher sich nach den Angaben der Herren Marsden und Richardson[2]) für die Reichweite der α-Strahlen des Poloniums in Aluminium berechnen läßt. Es geht aus dieser Übereinstimmung hervor, daß das benutzte Präparat als reine α-Strahlenquelle zu betrachten ist und daß andererseits keine Elektronen die Metallblättchen verlassen, welche aus merklicher Tiefe des Metalls kommen.

Da sich im Verlauf der weiteren Untersuchung eine weitgehende Unabhängigkeit der Elektronengeschwindigkeiten von der Metalldicke ergeben wird, so dürfen wir annehmen, daß in erster Näherung alle überhaupt beobachtbaren Elektronen offenbar der gleichen Schichtdicke (im gleichen Metall) zugehören und daß infolgedessen die jeweils meßbare „totale" Elektronenemission der Oberfläche mit der „differentialen"[3]) praktisch zusammenfällt. Der Gang von Z_δ/Z_α mit der Blättchendicke kann hiernach unmittelbar in Analogie gesetzt werden zu dem bekannten ganz gleichartigen Gang der differentialen Trägerbildung bzw. Elektronenerregung der

---

1) Aus dem anfänglich erheblichen Rückgang der durchgehenden α-Strahlenmenge und aus anderen zu dieser Frage ausgeführten Versuchen ist zu schließen, daß beim Austritt der α-Strahlung aus dem Präparat die schiefen Richtungen jedenfalls erheblich stärker vertreten sind als dies etwa bei der Ausstrahlung nach dem Cosinusgesetz der Fall wäre.

2) E. Marsden u. H. Richardson, Phil. Mag. 25. S. 184. 1913; E. Marsden u. T. S. Taylor, Proc. Roy. Soc. A. 88. S. 443. 1913.

3) Diese Bezeichnungen betreffend vgl. P. Lenard, Quantitatives über Kathodenstrahlen aller Geschwindigkeiten, S. 141. Heidelberg 1918.

α-Strahlen auf Gaswegen wachsender Länge. Ebenso wie im Gas bis nahe an die Reichweite des α-Strahls heran mit abnehmender Strahlgeschwindigkeit die auf der Wegeinheit emittierte Elektronenzahl anwächst, so zeigt sich auch an Metallen zunehmende Elektronenabgabe mit abnehmender Geschwindigkeit der erregenden α-Teilchen. Daß die Kurve in der Nachbarschaft des α-Strahlendes ebenso wie bei Gasen abfallen wird, ist sehr wahrscheinlich; unsere Messungen lassen in diesem Bereich infolge der sehr geringen α-Strahl-Intensität keine sichere Ausdeutung mehr zu. Ein quantitativer Vergleich des Kurvenanstiegs in beiden Fällen ist kaum weiter verwertbar, da unsere Messungen nicht den Fall eines parallelen α-Strahlbündels verwirklichen. Versucht man indes auf diesen Fall zu extrapolieren, indem man die kleineren Foliendicken entsprechend höher ansetzt[1]), so zeigt sich ein Anstieg im ungefähren Verhältnis 1 : 2,5, wie er für das gleiche Geschwindigkeitsbereich etwa für Luft bekannt ist.[2])

2. Abhängigkeit von der Natur des Metalls. — Die Ergebnisse der hierzu ausgeführten Messungen finden sich in Tab. 4. Die Präparattiefe beträgt hierbei nur 1,02 mm, so

Tabelle 4.

Durchstrahltes Metall	Aluminium-äquivalent	$\delta - \alpha$	$-\alpha$	$\lvert\delta/\alpha\rvert$
	g/qcm	g/qcm	Sk./Min.	Sk./Min.	
1. Aluminium	0,00081	0,00081	+33,6	−6,2	6,42
2. Aluminium	0,00243	0,00243	29,8	4,5	7,62
3. Aluminium 0,00243 und darüber Silber 0,000285		0,00258	26,9	4,4	7,11
4. Aluminium	0,00324	0,00324	26,4	3,4	8,76
5. Aluminium	0,00410	0,00410	22,3	2,83	8,88
6. Aluminium 0,00410 und darüber Gold 0,000123		0,00415	23,9	2,80	9,54
7. Silber	0,000285	0,00015	20,5	6,7	4,06
8. Silber	0,00591	0,00326	28,2	4,8	6,88
9. Gold	0,000123	0,000048	25,8	6,6	4,91
10. Gold	0,01223	0,00488	19,4	2,4	9,08

1) Unter Berücksichtigung des Anm. 1 der vorigen Seite Gesagten. Bei den dickeren Schichten ist der Parallelfall praktisch besser erreicht, da hier schon geringe Schiefen rasch ausgeschaltet werden.

2) Vgl. die neuesten Messungen von G. H. Henderson, Phil. Mag. 42. S. 538. 1921.

daß zwar die α-Strahlenschiefe größer ist, die Strahlenintensität und damit die Meßgenauigkeit aber auch gesteigert ist. Zur Beurteilung der gleichzeitigen Geschwindigkeitseinflüsse ist neben der durchstrahlten Metallmasse ihr Aluminiumäquivalent bezüglich des Geschwindigkeitsverlusts für parallele Strahlen (nach den Beobachtungen der Herren Marsden und Richardson) angegeben.

Bemerkenswerte Unterschiede machen sich bei den geprüften Metallen kaum geltend. Die kleinen Abweichungen zwischen Gold und Aluminium sind wohl, da sie nicht immer die gleiche Richtung haben, auf Verschiedenheiten der Oberflächenbeschaffenheit zurückzuführen. Bei Silber dagegen fällt durchweg eine relativ geringere Wirksamkeit auf. Ein besonders ausgeprägter Einfluß der Dauer der Evakuation, der von einigen Seiten behauptet wird, ist nie in Erscheinung getreten; Messungen, die während mehrerer Wochen am gleichen, dauernd im höchsten Vakuum stehenden Metall wiederholt ausgeführt sind, zeigen volle Übereinstimmung. Entsprechend zeigen die neuen Messungen an Aluminium einen guten Anschluß an diejenigen der Tab. 3, wenn man beachtet, daß deren Angaben etwas geringeren Strahlenschiefen zugehören.

3. Abhängigkeit von der Emissionsrichtung. — Mit der *in Richtung* des die untersuchten Metalle durchsetzenden α-Strahls aus diesen emittierten Elektronenzahl soll jetzt diejenige verglichen werden, welche der gleiche Strahl bei seinem Auftreffen auf den umgebenden Messingzylinder aus diesem auslöst. Zwar liegt hier auch eine Materialverschiedenheit vor; da diese aber nach den vorigen Beobachtungen zweifellos nur von geringem Einfluß ist, so kommt jetzt in erster Linie die wesentliche Verschiedenheit der Emissionsrichtung der Elektronen gegen den erregenden α-Strahl in Betracht. Während im Falle der durchstrahlten Metallblättchen in der Hauptsache nur „rechtläufige" Elektronen der Beobachtung unterliegen, treten am Zylinder neben „rechtläufigen" in erheblichem Betrag „rückläufige" Elektronen auf.[1]) Wird die Gesamtheit

1) Wir bedienen uns hier der gleichen Bezeichnungen, welche Hr. Lenard (Quantitatives usw., S. 220) bei Betrachtung der Kathodenstrahldiffusion zuerst benutzt hat. Denn diese scheinen uns auch für

der während einer Messung an der Zylinderhülle emittierten Elektronenladung mit $-\delta_H$ bezeichnet, so ist der Grenzwert des Elektrometergangs bei *negativer* Spannung der Hülle ein Maß für $(-\delta_H - \alpha)$. Da der entsprechende Grenzwert bei *positiver* Spannung der Hülle den Wert von $(\delta_Q - \alpha)$ bemißt, wo jetzt zur Unterscheidung die am Präparatkopf emittierte Elektronenladung mit $-\delta_Q$ bezeichnet sei, so folgt durch Subtraktion der beiden Grenzwerte voneinander die Summe aller innerhalb des Meßraums erregten Elektronenladungen $-(\delta_H + \delta_Q)$. Wird schließlich der früher ermittelte Wert von α berücksichtigt, so kann aus diesen Daten sowohl δ_H als δ_Q für sich hergeleitet werden. Da, wie früher bemerkt, die negativen Grenzwerte des Elektrometergangs sich erst bei hohen Spannungen einstellen, so sind sie in stärkerem Maße von der Güte der Messung abhängig als die positiven Grenzwerte, worauf die kleinen Schwankungen der Endergebnisse wohl teilweise zurückzuführen sein werden.

Tab. 5 gibt eine Zusammenstellung einiger Beobachtungen. In Kolonne 2 findet sich die Summe der jeweils gemessenen beiden Grenzwerte, aus der sich mit Benutzung der Angaben von Tab. 4, welche sich auf die gleichen Versuchsverhältnisse beziehen, die in den beiden folgenden Kolonnen verzeichneten Einzelwerte δ_k und δ_H berechnen.

Tabelle 5.

Durchstrahltes Metall		$\delta_Q + \delta_H$	δ_Q	δ_H
	g/qcm	Sk./Min.	Sk./Min.	Sk./Min.
Aluminium	0,00081	76,8	39,8	37,0
Aluminium	0,00324	60,4	29,8	30,6
Silber	0,000285	60,7	27,2	33,5
Silber	0,00591	69,9	33,0	36,9
Gold	0,01223	45,3	21,8	23,5

Die beiden zu vergleichenden Elektronenmengen sind nur bei Silber im Sinne vermehrter Strahlung der Hülle merklich

den gegenwärtigen Fall gerade das Wesentliche zu treffen, daß nämlich unterschieden wird zwischen Elektronen, die eine Komponente in der gleichen oder in der entgegengesetzten Richtung der erregenden Strahlung besitzen. Die in der Literatur übliche Unterscheidung zwischen sog. Eintritts- und Austritts- („Sekundär"-) Strahlen trifft damit nur in dem Spezialfall zusammen, daß die emittierende Oberfläche vom erregenden Strahl streng vertikal durchsetzt wird; sie ist also nicht allgemein treffend.

voneinander verschieden. Da dies durch eine bereits früher beachtete schwächere Wirkung des Silbers, also durch einen Substanzeinfluß, erklärbar erscheint, so deuten diese Beobachtungen offenbar eine weitgehende Unabhängigkeit der Elektronenzahl von deren Emissionsrichtung an. Die späteren Untersuchungen anderer Art werden zu dieser Frage einen weiteren Beitrag liefern (vgl. II, B, c).

Die vorstehenden, hauptsächlich der ersten Orientierung für die nachfolgende strenge Bearbeitung der Hauptfrage unserer Untersuchung dienenden Feststellungen, zeigen die Berechtigung derjenigen Angaben der bisherigen Literatur, welche die angenäherte Unabhängigkeit der emittierten Elektronenmenge sowohl von der Natur der Substanz als von der Emissionsrichtung zum Ausdruck brachten. Zu nennen sind hier insbesondere die Aussagen des Hrn. Campbell.[1]) Die Feststellung des Ganges der Elektronenemission mit der α-Strahlgeschwindigkeit[2]) ist qualitativ in Einklang mit älteren, aber offenbar durch Gaseinflüsse und weniger kritische Benutzung des Magnetfelds beeinträchtigte Beobachtungen des Hrn. Bumstead[3]), von denen sie auch in quantitativer Hinsicht im Sinne besserer Annäherung an die bei Gasen bekannten Verhältnisse abweicht. Die erheblichen Einflüsse der Dauer der Evakuation, die außer Hrn. Bumstead[4]) beispielsweise auch Hr. Pound[5]) bei Metallen beobachtet hat, sind jedenfalls auf die wechselnde Güte des Vakuums bzw. auf Dampfkondensation an den bestrahlten Flächen zurückzuführen. Wenn besonders tiefgehende Variation der Oberflächenbeschaffenheit bzw. des inneren molekularen Gefüges der Metalle ähnliche Einflüsse auf die emittierte Elektronen-

1) N. R. Campbell, Phil. Mag. 22. S. 276. 1911; 23. S. 46 u. 462. 1912; Jahrb. d. Rad. u. Elektronik 9. S. 419. 1912.

2) Für die von Hrn. Hauser (Phys. Zeitschr. 12. S. 466. 1911) vertretene abweichende Auffassung, daß die Zunahme der emittierten Elektronenmenge mit wachsender Metalldicke auf einen Beitrag aus größeren Tiefen zurückzuführen sei, lassen natürlich die geringen Elektronengeschwindigkeiten keinen Raum.

3) H. A. Bumstead, Phil. Mag. 22. S. 907. 1911; H. A. Bumstead u. A. G. Mc Gougan, Phil. Mag. 24. S. 462. 1912.

4) H. A. Bumstead, a. a. O. und Phil. Mag. 26. S. 233. 1913.

5) V. E. Pound, Phil. Mag. 23. S. 813. 1912; 24. S. 401. 1912.

menge erkennen lassen[1]), wie sie bei der lichtelektrischen und auch bei der Glühwirkung vielfach beobachtet worden sind, so sehen wir hierin eine der Analogien auf den verschiedenen Erscheinungsgebieten[2]), deren vertiefte Kenntnis durch die gegenwärtige Untersuchung erbracht werden soll.

II. Bestimmung der Austrittsgeschwindigkeiten der Elektronen.

Eine einwandsfreie Bestimmung der Austrittsgeschwindigkeiten auf elektrischem Wege setzt in erster Linie klar überblickbare Feldverhältnisse voraus. Der einfachste Fall eines parallelen Elektronenstrahls im homogenen elektrischen Längsfelde muß für unseren Zweck wegen Intensitätsmangels leider ausscheiden. Durch die erforderliche Benutzung weit geöffneter divergenter Elektronenbündel ist die Aufgabe erschwert, da die Forderung nach genügender Beachtung einer Reihe neu auftretender Nebenfragen hinzutritt. Unsere Untersuchung bedient sich des zentralen und des homogenen elektrischen Feldes, für welche der Weg zur Lösung des Problems durch eine frühere Arbeit[3]) in prinzipieller Hinsicht vollständig geebnet ist. Für die praktische Durchführung kommt allerdings noch wesentlich die Elimination aller die Beobachtung beeinflussenden Begleiterscheinungen in Betracht.

A. Messungen im zentralen Feld.

Beobachtungen im zentralen Felde liegen bisher nur von Hrn. Hauser[4]) und Moseley[5]) vor, die beide keine für unseren Zweck brauchbaren Ergebnisse lieferten. Während Hr. Hauser meist nur die Selbstaufladung eines Poloniumpräparats (bei nicht konstant bleibendem Felde) ohne ausreichende Beachtung störender Faktoren[6]) verfolgt hat, finden sich in Moseleys Arbeit überhaupt keine der kritischen Auswertung zugängliche hierhergehörige Angaben.

---

1) J. C. Mc Lennan u. C. G. Found, Phil. Mag. 30. S. 491. 1915; A. G. Mc Gougan, Phys. Rev. (2) 12. S. 122. 1918.

2) Vgl. A. Becker, Ann. d. Phys. 60. S. 31. 1919.

3) A. Becker, Ann. d. Phys. 58. S. 393. 1919.

4) F. Hauser, Phys. Zeitschr. 12. S. 466. 1911; 13. S. 936. 1912.

5) H. G. J. Moseley, Proc. Roy. Soc. A. 87. S. 230. 1912.

6) Insbesondere fremder, von der Kugelwand kommender Elektronen, von Kontaktpotentialen und remanenter Magnetfelder.

a) Meßverfahren.

Die Versuchsanordnung zeigt Fig. 2 in zwei verschiedenen zur Verwendung kommenden Formen.

Anordnung a: Die Strahlenquelle Q befindet sich im Mittelpunkt einer durch den Metallschliff S evakuierbarten Messingkugel mit 10 cm innerem Durchmesser. Beobachtet wird die

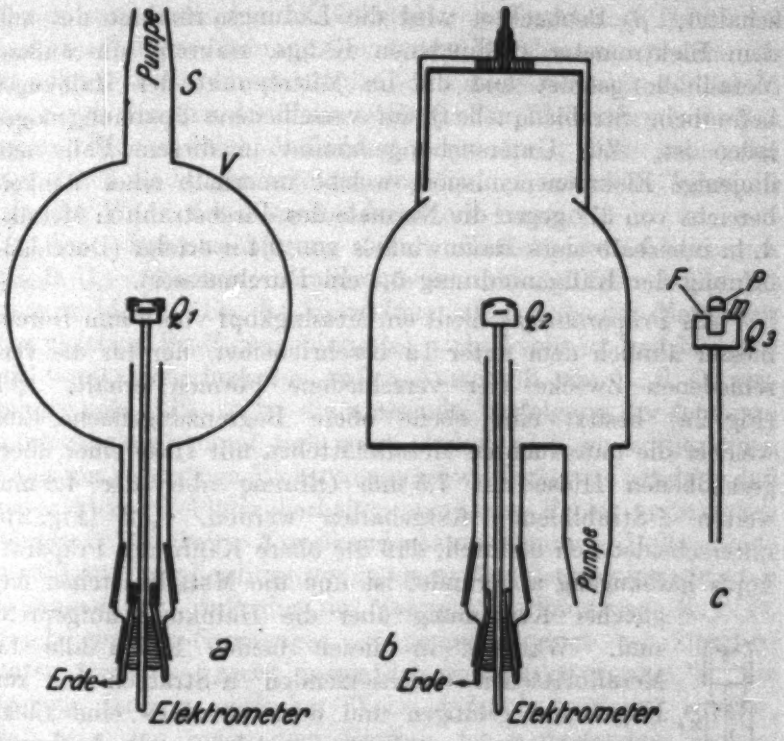


Fig. 2.

Aufladung des mit Q verbundenen Elektrometers, während die Kugel verschiedene Spannungen erhält. Zur Untersuchung kommt in diesem Falle die gesamte Elektronenemission des jeweils benutzten Metalls.

Anordnung b: Ein Zylinder von 9 cm Durchmesser trägt eine Messinghalbkugel, deren Haube durch einen zweiten, aufgelöteten und 6,5 cm weiten Zylinder ersetzt ist, in welchen eine durch Quarz isolierte Käfiganordnung eingebaut ist. Die Messung erfolgt hiermit in zwei verschiedenen Schaltungen:

α) Beobachtet wird die Aufladung des mit Q verbundenen Elektrometers, während die gesamte äußere Hülle mit dem Käfig auf verschiedene Spannungen gebracht wird. Die Meßweise ist also hiernach mit der unter a) angegebenen identisch; der Unterschied der beiden Versuche besteht darin, daß die Anordnung b) die Mitwirkung eines erheblichen Teils der an der Kugelwand erzeugten Elektronen (Wandelektronen) ausschaltet. β) Beobachtet wird die Ladungsaufnahme des mit dem Elektrometer verbundenen Käfigs, während die äußere Metallhülle geerdet und die im Mittelpunkt der Halbkugel befindliche Strahlenquelle Q auf verschiedene Spannungen geladen ist. Zur Untersuchung kommt in diesem Falle nur diejenige Elektronenemission, welche innerhalb eines Winkelbereichs von 37° gegen die Normale des durchstrahlten Metalls, d. h. innerhalb eines Raumwinkels von $0{,}4\,\pi$ erfolgt (Durchlaßöffnung der Käfiganordnung 5,4 cm Durchmesser).

Als *Präparatträger* dient ein Messingkopf von 9 mm Durchmesser ähnlich dem unter Ia beschriebenen, der für die verschiedenen Zwecke vier verschiedene Formen erhält. *Q 1* (Fig. 2a) besitzt eine ebene obere Begrenzungsfläche, auf welcher die untersuchten Metallblättchen mit Hilfe einer übergeschobenen Hülse mit 7,5 mm Öffnung über der 4,8 mm weiten α-Strahlblende festgehalten werden. *Q 2* (Fig. 2b) unterscheidet sich dadurch, daß die obere Kante des Präparatkopfs halbkugelig abgerundet ist und die Metallblättchen mit gleicher Krümmung über die Halbkugel aufgepreßt sind. Während in diesen beiden Fällen alle die Metallblättchen durchsetzenden α-Strahlen bis zur Kugelwand gelangen und dort ebenfalls eine Elektronenemission veranlassen, welche die Beobachtung kompliziert, soll *Q 3* (Fig. 2c) das Austreten der α-Strahlen aus dem Präparatkopf möglichst verhindern. Die vom Präparat P kommenden Strahlen gelangen durch breite Einschnitte F des Präparathalters, welche mit einem zylindrisch herumgelegten Metallblättchen bedeckt sind, auf die äußere Metallfläche M, wo sie nahe vollständig absorbiert werden, nachdem sie sowohl aus der Fensterfolie als aus der äußeren, aus gleichem Metall gebildeten Fläche Elektronen ausgelöst haben, die gemessen werden. Mit *Q 4* (Fig. 3)

Fig. 3.

schließlich soll speziell die Mitwirkung der Wandelektronen untersucht werden in den Fällen, in denen ihr Auftreten nicht überhaupt verhindert ist. Der Präparatkopf ist in zwei sich umschließende und voneinander isolierte Teile zerlegt. Der innere trägt das Präparat P und die es bedeckende Metallfolie und ist durch die Schutzröhre R, auf welcher es befestigt ist, dauernd geerdet. Der äußere Teil besteht aus einer isolierten und mit dem Elektrometer verbundenen Halbkugel mit einer oberen Öffnung von 6 mm Durchmesser, welche die strahlende Folie derart umgibt, daß sie weder von α-Strahlen noch von den aus der Folie austretenden Elektronen getroffen wird. Eine etwaige Aufladung des äußeren Teils kann also nur durch Ladungen erfolgen, welche (im äußersten Vakuum) von der Wand des Kugelkondensators kommen.

Die Berücksichtigung von *Kontaktpotentialdifferenzen* (K. P. D.) zwischen Strahlenquelle und äußerer Hülle ist unvermeidlich. Da die Herstellung aller Teile des Meßraums aus gleichem Stoff zum mindesten nicht leicht ist und überdies nicht mit Sicherheit den vollen Ausschluß von K. P. D. verbürgt (vgl. IIB), so ist die messende Verfolgung der letzteren unumgänglich, zumal sich zeigt, daß es sich im vorliegenden Falle um so geringe Elektronengeschwindigkeiten handelt, daß selbst kleine Feldunsicherheiten merkliche Fehler verursachen können. Die beim Kugelkondensator benutzte Meßmethode beruht auf der allerdings nur in erster Annäherung berechtigten Voraussetzung, daß die im Vakuum vorhandenen K. P. D. durch geringe Gasmengen — gemessen wird bei Drucken unter 1 mm — nicht wesentlich verändert werden.[1]) Sie können dann in einfacher Weise dadurch bestimmt werden, daß man den unter dem Einfluß der auftretenden Gasleitfähigkeit bei geerdeter Hülle bzw. Strahlenquelle sich einstellenden Elektrometerausschlag durch Anlegen einer exakt gemessenen Gegenspannung kompensiert. Die Sicherheit dieser Versuche wird dadurch gesteigert, daß sie sowohl vor als nach jedem Vakuumversuch ausgeführt werden. Man beobachtet dabei eine meist völlige Übereinstimmung unabhängig von der Höhe der jeweils vorhandenen kleinen Gasdrucke, wenn

1) Über eine andere in aller Strenge durchgeführte Messung der Kontaktpotentialdifferenzen vgl. unter IIB.

nur auf vollkommene Trockenheit geachtet wird. Die im folgenden mitzuteilenden Angaben sind Mittelwerte jeweils zweier solcher Einzelmessungen.

Alle *magnetischen Kräfte*, auch diejenigen des Erdfeldes, welche die Bahn der emittierten Elektronen beeinflussen können, werden durch Kompensation mit Hilfe eines in einiger Entfernung vom Meßraum aufgestellten großen Drahtkreises eliminiert. Die hierfür geeignete Anordnung des Kreises wird mit Hilfe eines scharf ausgeblendeten langsamen Glühkathodenstrahls festgestellt, der in der Kugelanordnung *b* nach Ersetzen des Präparatkopfs durch einen Glühkopf erzeugt wird.

Zur Bestimmung des *Anteils der α-Strahlenladung* am beobachtbaren Elektrometergang dient der schon früher benutzte Elektromagnet mit jetzt vertikal gestellten Polschuhen, welche die Kugelanordnung umfassen.[1]) Da die Stärke des Magnetfelds infolge des großen Polabstands jetzt erheblich geringer ist und da außerdem der Emissionsraum größere Dimensionen besitzt, so verlangt die Anwendung des Magnetfelds hier eine gegen früher noch verschärfte Kritik. Daneben ist die Möglichkeit einer Kontrolle der Messungen durch die früheren Versuche von besonderem Wert.

Die Beobachtung zeigt, daß der bei Anwesenheit des Magnetfelds (mit 18 Wb. Spulenstrom) auftretende Elektrometergang in bestimmten Grenzen noch von der Höhe gleichzeitig angelegter elektrischer Potentialdifferenzen abhängt. Ein Beispiel hierfür findet sich in Tab. 6.

Tabelle 6.

α-Strahlung durch Aluminium 0,00162 g/qcm.

Elektrometergang mit Magnetfeld und Aufladung der Kugel (Anordn. *a*) auf					
0	− 2	+ 2	− 10	+ 10	− 30 Volt
− 1,2	− 2,4	+ 1,3	− 3,6	+ 2,5	− 3,7 Sk./Min
1,7	2,1	0,5	3,6	1,9	3,5
1,4	2,6	0,9	3,8	2,7	3,6

Ein fester, für die austretende α-Strahlung maßgebender Grenzwert wird erst bei nicht zu kleinen negativen Aufladungen

1) Der Elektromagnet ist natürlich (wie schon unter I bemerkt) bei den rein elektrischen Messungen der Austrittsgeschwindigkeiten aus dem Beobachtungsraum entfernt.

der Kugel erhalten. Diese halten schon an sich nahezu alle vom Präparatkopf emittierten Elektronen zurück (vgl. b), während die von der Kugelwand ausgehenden und durch das elektrische Feld beschleunigten Elektronen durch das Magnetfeld verhindert werden, zum Präparatkopf zu kommen. Daß diese Ausschaltung der äußeren Elektronen durch das relativ schwache Magnetfeld selbst bei Beschleunigungen durch — 30 Volt noch eine vollständige ist, deutet an, daß offenbar auch ohne Magnetfeld die Zahl der zum Kugelmittelpunkt kommenden Wandelektronen bei nicht zu hohen beschleunigenden Spannungsdifferenzen infolge des an der Kugelwand immerhin schwachen Feldes nicht groß ist und daß andererseits der Einfluß des Magnetfelds auf die von außen kommenden Elektronen eben wegen der starken Divergenz der elektrischen Kraftlinien nach außen erheblich größer ist als auf die am Präparatkopf emittierten. Zur Ermittlung der Ladung der an der Elektronenemission beteiligten α-Strahlen bedarf es hiernach der Messung des besprochenen Grenzwerts, der sich bei Variation der neben dem Magnetfeld verwandten elektrischen Felder einstellt.[1]) Zur Prüfung der Ergebnisse dieses Verfahrens liegen noch zwei andere Wege der α-Strahlenbestimmung vor: Der eine — nicht weniger genaue — besteht darin, daß man aus der gesamten Ladungsabgabe der Strahlenquelle bei Feldfreiheit mit Hilfe des früher (I) bestimmten Verhältnisses δ/α den α-Strahlenanteil berechnet. Der zweite Weg läßt diesen Anteil ohne jede Zuhilfenahme eines magnetischen Feldes aus der Abhängigkeit der Ladungsaufnahme der Strahlenquelle von hohen beschleunigenden und verzögernden elektrischen Feldern herleiten. Er führt indes beim Kugelkondensator aus später (IIA) leicht ersichtlichen Gründen zu weniger gesicherten Ergebnissen. Dagegen wird er beim Plattenkondensator (IIB) mit Erfolg zu beschreiten sein.

b) Meßergebnisse.

Die Tab. 7 faßt das gesamte Versuchsmaterial — mit einiger Kürzung im Umfang des angewandten Spannungs-

1) Streng genommen handelt es sich dabei um einen Sattelwert, da das Magnetfeld bei erheblicher Steigerung der die Wandelektronen, beschleunigenden elektrischen Felder in wachsendem Maße unwirksamer wird.

Tabelle 7.

An Gegenelektrode angelegte Spannung		Kugelanordnung a					Käfiganordnung $b\,\beta$	
		Präparatträger						
		I. $Q\,1$	II. $Q\,2$	III. $Q\,2$	IV. $Q\,2$	V. $Q\,4$	VI. $Q\,2$	VII. $Q\,2$
Metall	g/qcm	Al $1{,}04\cdot10^{-3}$	Ag $5{,}91\cdot10^{-3}$	Au $1{,}22\cdot10^{-2}$	Au $1{,}22\cdot10^{-2}$	Al $1{,}04\cdot10^{-3}$	Al $1{,}04\cdot10^{-3}$	Ag $5{,}91\cdot10^{-3}$
Präparattiefe	mm	0,75	1,5	1,02	1,02	1,5	1,02	1,5
K. P. D.	Volt	− 0,42	− 0,55	− 0,18	− 0,18	− 0,39	− 0,37	− 0,49
α-Anteil	Sk./Min.	9,0	4,5	3,3	3,1	—	1,1	0,8
Volt		beob. Sk./Min.						
beschleunigend	100	+55,2	+28,0	+29,1	+28,5	—	—	—
	10	53,9	27,8	28,0	27,6	—	+10,5	+7,4
	2	52,3	—	27,9	27,5	—	—	—
	1	50,9	26,6	27,5	27,5	− 0,3	10,8	—
	0,5	50,7	26,5	27,6	27,6	—	10,6	7,3
	0	46,8	25,6	27,0	26,8	− 0,2	10,4	7,1
	0,2	43,1	—	26,0	—	—	10,1	6,8
	0,5	40,0	23,6	24,5	24,5	—	9,3	6,4
	1	35,2	20,8	21,7	22,3	− 0,9	8,5	5,9
	2	26,7	16,5	17,6	16,9	− 1,5	7,1	4,8
	3	—	12,7	14,0	14,0	− 2,0	4,7	3,7
verzögernd	4	14,5	9,5	10,7	10,9	− 2,2	3,9	2,9
	6	6,3	4,9	6,1	6,5	—	2,9	1,7
	8	—	1,6	2,6	3,4	—	1,5	0,7
	10	− 3,9	− 1,0	− 0,3	0,1	− 2,9	0,6	0,0
	12	− 7,5	− 3,1	− 2,1	− 1,6	—	− 0,2	− 0,8
	14	—	− 5,0	—	− 4,0	—	− 0,7	—
	20	—	− 8,6	—	—	− 3,9	—	—
	100	—	− 20,9	− 19,8	− 19,2	− 12,6	—	—

Tabelle 7. Fortsetzung.

An Gegenelektrode angelegte Spannung		Halbkugelanordnung $b\,\alpha$							
		Präparatträger							
		VIII. *Q 1*	IX. *Q 1*	X. *Q 1*	XI. *Q 2*	XII. *Q 3*	XIII. *Q 3*	XIV. *Q 3*	XV. *Q 4*
Metall	g/qcm	Ag $5{,}91\cdot10^{-3}$	Au $1{,}22\cdot10^{-2}$	Au $1{,}22\cdot10^{-2}$	Ag $2{,}85\cdot10^{-4}$	Al $1{,}04\cdot10^{-3}$	Au $1{,}22\cdot10^{-2}$	Au $1{,}22\cdot10^{-2}$	Al $1{,}04\cdot10^{-3}$
Präparattiefe	mm	1,5	1,5	4,5	1,5	—	—	—	1,5
K. P. D.	Volt	− 0,51	− 0,34	− 0,30	− 0,28	− 0,47	− 0,44	− 0,44	− 0,41
α-Anteil	Sk./Min.	4,3	3,1	1,0	5,4	—	—	—	—
Volt		beob. Sk./Min.							
beschleunigend	+100	+27,9	—	+8,2	—	+39,2	+38,5	+40,0	—
	10	26,5	+25,0	8,1	+23,4	35,5	38,3	39,9	—
	2	26,2	25,2	8,0	23,1	35,2	37,8	38,6	—
	1	—	—	—	23,1	35,0	37,6	38,4	—
	0,5	26,1	25,1	8,1	23,1	34,1	37,6	38,3	0,0
	0	25,0	24,4	8,1	22,8	31,2	34,3	35,5	− 0,1
	− 0,2	—	23,9	8,0	—	30,1	—	33,8	—
verzögernd	0,5	22,9	22,8	7,5	20,4	28,8	30,3	31,7	—
	1	20,6	20,9	7,0	18,4	25,0	27,0	27,9	− 1,0
	2	16,7	17,2	5,3	14,2	20,0	21,3	22,9	− 1,4
	3	13,5	13,9	4,1	11,1	16,4	17,4	18,3	− 1,0
	4	10,2	10,1	3,8	8,0	12,3	13,4	14,6	− 2,2
	6	6,5	7,0	2,0	3,7	8,0	8,4	9,4	—
	8	2,7	2,8	1,1	0,5	5,8	5,9	6,6	—
	10	− 0,6	1,7	0,3	− 2,0	—	3,4	3,9	− 2,8
	12	− 2,1	− 2,0	− 0,6	− 5,4	1,7	2,2	2,5	—
	14	—	− 4,6	− 2,0	—	0,6	1,4	1,7	—
	20	—	—	− 4,3	—	− 0,5	0,0	− 0,1	− 3,5
	100	− 13,8	—	− 10,0	—	− 4,1	− 4,2	—	− 8,0

bereichs und bei den mit *Q 4* und der Käfiganordnung $b\beta$ erhaltenen Resultaten — zusammen, wie es durch unmittelbare Beobachtung gewonnen wird. Wenn es auch in dieser Form nicht ohne weiteres auf die in Frage stehenden Elektronengeschwindigkeiten schließen läßt, so gestattet es doch sofort einige wichtige Folgerungen anderer Art, die zunächst vorweggenommen seien.

1. Zur Beurteilung der Sicherheit der Messungen können vorzugsweise die Fälle III und IV und auch XIII und XIV herangezogen werden. Da sich dieselben lediglich dadurch unterscheiden, daß III bzw. XIII einer Evakuationsdauer von einigen Stunden entsprechen, während sich das gleiche Metall bei IV bzw. XIV vor der Messung mehrere Tage im höchsten Vakuum befindet, so geht aus der guten Übereinstimmung gleichzeitig die Unabhängigkeit von der Dauer einer normalen Entgasung hervor.

2. Der Vergleich der α-Anteile mit den Resultaten der früheren Bestimmungen (I) zeigt bei Berücksichtigung der jeweiligen Versuchsverhältnisse eine befriedigende Übereinstimmung.

3. *Das Verhalten im beschleunigenden Felde* ist von besonderer Wichtigkeit, da es entscheiden läßt, ob der Elektronenaustritt aus einem von α-Strahlen durchsetzten Metall durch äußere beschleunigende Kräfte beeinflußt wird oder nicht. Gleichzeitig ergibt sich hierbei ein erster Anhalt über die etwaige Beteiligung von Wandelektronen bei der Messung.

Eine Zunahme der Aufladung beim Übergang von 0 auf 0,5 Volt angelegter Spannung ist in allen Fällen (*Q 4* naturgemäß ausgenommen) unverkennbar. Sie wird ohne weiteres verständlich, wenn man der vorhandenen Kontaktpotentialdifferenz zwischen Präparatkopf und Kugelrand Rechnung trägt, die, wie die Tabelle zeigt, durchweg verzögernd ist (—-Zeichen) und es also bewirkt, daß erst bei der entsprechenden zwischen 0 und 0,55 Volt liegenden positiven Spannung der Gegenelektrode tatsächlich Feldfreiheit im Strahlraum erreicht ist und ein beschleunigendes Feld also erst bei darüberliegenden Spannungen auftritt. Zwischen 0,5 und 10 Volt bleibt die Aufladung in fast allen Fällen praktisch konstant, während bei höheren Spannungen im allgemeinen die Tendenz zu gering-

fügigem Anstieg vorhanden ist. Die Erfahrung über den Einfluß der Güte des Vakuums läßt annehmen, daß hierfür vielleicht noch ganz geringfügige Gasspuren verantwortlich zu machen sind, die in dem verhältnismäßig großen Meßraum zu noch merkbarer Trägerbildung Anlaß geben können. Während letztere bei kleinen Feldern nahe ausschließlich auf die α-Strahlen selbst zurückzuführen ist, tritt in stärkeren Feldern offenbar Trägerbildung durch die beschleunigten Elektronen hinzu, so daß in diesem Bereich die Beobachtungen ein besonders empfindliches Kriterium für die Güte des Vakuums abgeben. Einen etwas stärkeren Anstieg zeigt nur der Fall I, der dadurch ausgezeichnet ist, daß das Präparat dem Metallblättchen so weit genähert ist, daß ein besonders weit geöffnetes α-Strahlbündel austritt, so daß größere Teile der Kugelwand von α-Strahlen getroffen und zu Emissionszentren von Elektronen gemacht werden. Man wird den beobachteten Anstieg danach der wachsenden Abhaltung von Wandelektronen zuschreiben dürfen, welche im feldfreien Raume und selbst in schwachen Gegenfeldern zum Präparatkopf gelangen und dessen negative Ladungsabgabe vermindern können. Es ist auffällig und für die Untersuchung von großem Vorteil, daß es lediglich einer geringen Tieferlegung des Präparats bedarf, um diese Störung der Messung durch Wandelektronen im betrachteten Feldbereich, die bei der früheren Anordnung (I) so sehr ausgeprägt ist, unmerklich werden zu lassen oder auf einen Betrag zurückzuführen, welcher vielleicht in dem sehr geringfügigen Gange einiger Fälle in Erscheinung tritt. Während die Messungen mit *Q 1* und *Q 2* systematische Abweichungen untereinander nicht deutlich erkennen lassen, ist bei *Q 3* eine besondere Ursache für den geringen Anstieg der Werte mit wachsender beschleunigender Spannung hinzuzunehmen. Da bei diesem Präparatkopf infolge seines Baues nicht alle emittierten Elektronen ungehindert austreten, sondern von anderen Teilen des Trägers aufgehalten werden können, so bedarf es zu deren vollständiger Wegführung gewisser äußerer Beschleunigungen. Auf *Q 4* ist im Nachfolgenden noch besonders einzugehen.

Wir schließen aus diesen Betrachtungen, daß *der Elektronenaustritt aus einem Metall mit normaler glatter Oberfläche unter der Einwirkung von α-Strahlen von beschleunigenden äußeren*

Kräften[1]) *nicht in merklicher Weise beeinflußt wird* und daß also im feldfreien Raume alle überhaupt abtrennbaren Elektronen die Oberfläche tatsächlich (mindestens bis auf 1 v. H.) verlassen. Molekulare oder auch mikroskopische Unebenheiten der Oberfläche machen sich also nicht deutlich bemerkbar.[2]) Bei gröberen Rauhigkeiten (wie etwa auch bei Ruß) ist natürlich ein davon abweichendes Verhalten möglich. *Gegen die Methode, welche aus der Abhängigkeit der austretenden Elektronenzahl von äußeren Kräften auf die Austrittsgeschwindigkeit schließt, ist also ein prinzipieller Einwand nicht zu erheben.*

4. *Korrektionen der Beobachtungen im verzögernden Felde.* — Der Ermittlung der Elektronenaustrittsgeschwindigkeiten ist das Verhalten im verzögernden Felde zugrunde zu legen. Die unmittelbare Beobachtung erfordert aber zu diesem Zwecke eine Reihe von Korrektionen, die zunächst zu betrachten sind:

α) *Ladungsanteil der α-Strahlen.* — Bei den Formen *Q 1* und *Q 2* der Strahlenquelle liegt ein Austritt sowohl der zu untersuchenden Elektronen als der erzeugenden α-Strahlen vor. Da infolgedessen die Aufladung des Präparatkopfs um die von den α-Strahlen getragene Ladung verringert erscheint, sind die unmittelbar beobachteten Werte der Tab. 7 um deren Betrag, der jeweils am Kopfe der einzelnen Kolonnen verzeichnet ist, zu erhöhen. Man erkennt, daß diese Korrektion im Bereich der höheren verzögernden Spannungen von einschneidender Wirkung ist und daß daher die Genauigkeit der Ergebnisse in diesem Bereich sehr wesentlich an diejenige der Korrektion gebunden ist. Ihr Einfluß besteht in einem nicht unbeträchtlichen Hinausschieben des Elektronenanteils nach höheren verzögernden Spannungen. Bei der Form *Q 3* der Strahlenquelle fällt diese Korrektion weg. Denn die vom Präparat ausgehenden α-Teilchen werden hier von seinem Träger so vollständig festgehalten, daß eine Wegführung von positiver Ladung bei Anwendung des Magnetfelds nicht nachweisbar ist. Die Elektronenabgabe seitens der Strahlenquelle wird hier auch bis zu höheren Spannungen unmittelbar verfolgbar. Daß aber auch jetzt schließlich eine Vorzeichenumkehr stattfindet, deutet — in hier besonders empfindlicher

1) Falls sie nicht so hohe Werte erreichen, daß sie gegenüber der Bildkraft an der Oberfläche Bedeutung erlangen.

2) Vielleicht wegen Mitbeteiligung von Elektronenreflexion.

Weise — an, daß offenbar ein kleiner, für den Ladungstransport unerheblicher Bruchteil der α-Strahlen entweder infolge nicht ganz vollständiger Abschirmung oder infolge geringer Rückdiffusion doch austritt.

β) *Mitwirkung von Wandstrahlen.* — Während die Kugelanordnungen im fehlenden und beschleunigenden Felde jeden fühlbaren Einfluß von Wandstrahlen auf die Beobachtungen, wie wir gezeigt haben, ausschließen, ist die Begünstigung eines solchen Einflusses durch verzögernde Kräfte[1]) unvermeidlich.[2]) Er muß also für diesen Fall besonders untersucht werden. Von einer Rückdiffusion der α-Strahlen selbst von der Wand zum Präparatträger kann ihres äußerst geringen Gesamtbetrags wegen jedenfalls abgesehen werden. Es kommt daher nur das Auftreffen von Elektronen auf den Präparatträger in Betracht, die entweder von der Wand emittiert oder rückdiffundiert werden. Daß höhere Felder einen erheblichen Teil der Wandelektronen zum Präparatkopf führen, zeigen die auftretenden hohen negativen Werte. Ihr Betrag kann durch die Käfiganordnung ($b\,\alpha$) deutlich verringert werden; aber nur bei der Meßweise ($b\,\beta$) ist ihr Einfluß auf das Meßergebnis prinzipiell beseitigt.

Zur Beurteilung des Einflusses in allen sonstigen Fällen, namentlich in dem Spannungsbereich, welcher für die Mengenverteilung der Elektronen in Betracht kommt, sind die mit der Form *Q 4* des Präparatkopfs durchgeführten Beobachtungen heranzuziehen. Gemessen werden hier diejenigen Elektronen, welche in der unmittelbaren Umgebung der emittierenden Folie auftreffen. Koinzidieren die Kraftlinien des elektrischen Feldes insbesondere am Orte der Strahlenquelle streng mit der Emissionsrichtung, so können nur Wandelektronen die Meßsonde treffen, und der beobachtbare Gang des Elektrometers mit der wirksamen Spannungsdifferenz gibt ohne weiteres ein Maß für die Beteiligung dieser Elektronen. Ist dagegen diese Koinzidenz der Richtungen nicht streng erfüllt, so finden Bahnkrümmungen statt, und es können infolgedessen

1) Die Angaben der Kraftrichtung beziehen sich jeweils auf die der Untersuchung unterworfenen, von der Strahlenquelle emittierten Elektronen.

2) Die Anbringung von Netzen und Hilfsfeldern kann nicht als einwandsfrei bezeichnet werden.

auch von der emittierenden Folie direkt kommende Elektronen zur Meßsonde gelangen. Wie weit mit dieser Möglichkeit zu rechnen ist, läßt der Vergleich der beiden Versuche V und XV miteinander entscheiden. Man erkennt, daß die Werte bei Spannungen bis nahe 20 Volt in beiden Fällen fast ganz zusammenfallen, obwohl im Fall XV ein Teil der Wandstrahlen durch die Käfiganordnung ausgeschaltet ist, wie dies auch die Werte bei 100 Volt in richtigem Sinne anzeigen. Man bemerkt außerdem, daß die Ladungsaufnahme der Meßsonde bei den kleinsten Spannungen relativ stärker ist als bei den größeren, während man, falls es sich tatsächlich um Wandelektronen handelt, das Umgekehrte erwarten sollte. Schließlich bleibt zu beachten, daß die Normalkomponenten der Wandelektronen durch 1 Volt Spannungsdifferenz zwischen Präparatkopf und Kugelwand bei den benutzten Anordnungen innerhalb 1 cm Wandabstand nur einen Zuwachs von etwa 0,03 Volt erfahren, was die Wegführung eines großen Teils derselben kaum begünstigt. Diese Erwägungen führen zu dem Schluß, daß offenbar nur ein Bruchteil des durch die *Q 4*-Messungen angezeigten Ganges bei Spannungen bis etwa 10 Volt auf Wandelektronen zurückzuführen ist, und daß die aus solcher Ursache folgende Korrektion der Beobachtungswerte, die ein weiteres Hinausschieben des Elektronenanteils nach größeren Spannungen im Gefolge hat, nur sehr geringfügig ist.

γ) *Gestörter Feldverlauf.* — Daß eine geringe Abweichung zwischen Kraftlinien- und Emissionsrichtung an der Zentralelektrode möglich ist, ergibt sich schon aus der Größe und Form derselben. Um diese Feldstörung möglichst zu verringern, ist weitgehend von der Form *Q 2* Gebrauch gemacht; daß dieselbe aber auch dabei nicht vollständig beseitigt ist, zeigen die vorstehend betrachteten Beobachtungen mit der ähnlichen Form *Q 4*. Der Einfluß auf die Messungen besteht darin, daß alle nicht in der Kraftlinienrichtung die Strahlenquelle verlassenden Elektronen durch geringere Gegenspannungen zurückgehalten werden als ihrer Austrittsgeschwindigkeit entspricht[1]), daß also der Elektrometergang anfänglich zu rasch absinkt, während er bei höheren Gegen-

1) Es wird dies in erster Linie wohl bei den nahe streifend austretenden Elektronen der Fall sein.

kräften immer mehr normalen Verhältnissen zugehört[1]), wie es der Erfahrung mit *Q 4* entspricht. Einen erheblichen Umfang nimmt die Störung naturgemäß bei *Q 3* an, wo sich ein besonders starkes Abfallen des Elektrometergangs im Bereich der kleinen Gegenspannungen kenntlich macht. Da eine Korrektion in diesem Falle nicht möglich ist, können diese Messungen nur über die größeren Elektronengeschwindigkeiten brauchbare Aussagen machen.[2]) Bei allen mit *Q 1* und *Q 2* ausgeführten Messungen ist dagegen eine vollständige Korrektion auf der Grundlage der durch *Q 4* gegebenen Kenntnis möglich, die dann gleichzeitig die oben besprochene Beteiligung von Wandelektronen berücksichtigt. Sie hat in der Weise zu erfolgen, daß den beobachteten Werten bei den entsprechenden Spannungen nicht etwa die (auf die ganze Oberfläche des Präparatkopfs berechneten) Absolutwerte der mit *Q 4* erhaltenen Daten, sondern deren Differenzen zugezählt werden. Es ist von Vorteil, daß es sich immer nur um kleine Änderungen handelt.

δ) *Spannungskorrektion.* — Um die für die Messung maßgebenden Spannungsdifferenzen im Versuchsraum zu erhalten, sind die Werte der jeweils *angelegten* Spannung um die Kontaktpotentialdifferenz und außerdem um den zwar stets niedrig gehaltenen Durchschnittswert der Spannung, auf welche sich das Elektrometer einstellt, zu verändern. Infolge des sehr starken Abfalls der beobachteten Werte mit wachsender Spannung ist diese Korrektion auf das Endergebnis von besonders hohem Einfluß.

5. *Austrittsgeschwindigkeit.* — Die Angaben der Tab. 7 seien nach den vorstehenden Gesichtspunkten, wo es erforderlich ist, korrigiert, dann zur Ermöglichung einer zusammenfassenden

1) Da schließlich immer mehr nur die in der Kraftlinienrichtung emittierten schnellen Elektronen unter den austretenden noch vertreten sein werden.

2) Eine Abschirmung der α-Strahlen nach Art der mit *Q 3* erreichten zur möglichsten Ausschaltung von Wandelektronen bei der Messung ist früher schon von Hrn. Campbell (Phil. Mag. 24. S. 527. 1912) und Hrn. Bumstead (Phil. Mag. 26. S. 233. 1913) versucht worden, ohne daß sich diese Autoren aber offenbar darüber klar waren, daß dadurch ein Schluß auf die Geschwindigkeitsverteilung der gemessenen Elektronen in weitem Umfang aus den besprochenen Gründen unmöglich gemacht wird.

Betrachtung derart umgerechnet, daß die bei Feldfreiheit gemessene Elektronenmenge die Einheit wird, und schließlich durch Interpolation auf für alle Einzelfälle gleiche, runde Spannungswerte gebracht. Der Fall I bleibe seiner zuvor erwähnten Eigenart wegen außer Betracht, V und XV scheiden aus, und III—IV bzw. XIII—XIV seien zusammengefaßt. Das Ergebnis zeigt Tab. 8.

Die einzelnen zu *Q 1* und *Q 2* gehörigen Versuchsreihen zeigen zwar einige Verschiedenheiten; jedoch sind systematische Abweichungen, welche auf die Meßmethode, die Art und Dicke des Metalls, die Schiefe des α-Strahlenbündels oder die Emissionsrichtung zurückgeführt werden könnten, nicht vorhanden. Wir schließen daraus auf Unabhängigkeit der Elektronenaustrittsgeschwindigkeit von diesen Faktoren mindestens innerhalb des vorliegenden Variationsbereichs.[1]) In prinzipieller Hinsicht kommt den mit der Anordnung $b\beta$ gefundenen Resultaten eine bevorzugte Genauigkeit zu. Sie wird aber in praktischer Hinsicht dadurch herabgesetzt, daß die der Beobachtung zugängliche, stark verringerte Elektronenmenge eine entsprechende Verringerung der relativen Meßsicherheit im Gefolge hat. Man wird daher allen Messungen in erster Näherung gleiches Gewicht beilegen können.

Zur Veranschaulichung des allgemeinen Ganges der emittierten Elektronenmenge (in dem gewählten Relativmaß mit $\bar{z}$ bezeichnet) mit der Spannung diene das Kurvenbild 4. Die Vereinigung aller auf Aluminium, Silber und Gold sich beziehenden acht Versuchsreihen liefert die durch Kreuze ($\times$) angezeigten Mittelwerte, während der Variationsbereich der einbezogenen Einzelwerte durch beigefügte Vertikalstriche angegeben ist. Einen merklich verschiedenen Gang zeigen die mit *Q 3* ausgeführten Messungen, deren Ergebnisse durch die Punktreihe ($\bullet$) der Fig. 4 dargestellt sind. Der raschere Abfall entspricht ganz den im vorstehenden durchgeführten Überlegungen und ist danach nicht im Sinne einer entsprechenden Geschwindigkeitsverteilung zu deuten. Daß aber bei zunehmender Spannung sich ein Anschluß an die eigentliche, durch die Kreuze gegebene Verteilungskurve kenntlich macht,

1) Besonders wichtig ist die Feststellung der Unabhängigkeit von der Emissionsrichtung der Elektronen.

Tabelle 8.

Präparatträger	α		$b\beta$		$b\alpha$					
	II. *Q 2*	III/IV. *Q 2*	VI. *Q 2*	VII. *Q 2*	VIII. *Q 1*	IX. *Q 1*	X. *Q 1*	XI. *Q 2*	XII. *Q 3*	XIII/XIV *Q 3*
Metall	Ag	Au	Al	Ag	Ag	Au	Au	Ag	Al	Au
g/qcm	$5{,}91 \cdot 10^{-3}$	$1{,}22 \cdot 10^{-2}$	$0{,}81 \cdot 10^{-3}$	$5{,}91 \cdot 10^{-3}$	$5{,}91 \cdot 10^{-3}$	$1{,}22 \cdot 10^{-2}$	$1{,}22 \cdot 10^{-2}$	$2{,}85 \cdot 10^{-4}$	$1{,}04 \cdot 10^{-3}$	$1{,}22 \cdot 10^{-2}$
Volt	Emittierte Elektronenmenge $\bar{z}$									
0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
0,2	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	1	0,99	0,97	0,97
0,5	0,97	0,95	0,97	0,97	0,97	0,96	0,98	—	0,92	0,91
1	0,91	0,88	0,88	0,89	0,91	0,90	0,90	0,89	0,85	0,81
2	0,76	0,72	0,75	0,76	0,77	0,79	0,75	0,75	0,66	0,65
3	0,63	0,59	0,58	0,62	0,65	0,66	0,60	0,63	0,53	0,52
4	0,51	0,48	0,47	0,50	0,54	0,53	0,54	0,52	0,42	0,42
6	0,34	0,33	0,36	0,34	0,37	0,39	0,36	0,35	0,26	0,27
8	0,23	0,21	0,24	0,22	0,25	0,24	0,24	0,23	0,18	0,18
10	0,12	0,12	0,16	0,12	0,15	0,13	0,15	0,13	—	0,11
12	0,063	0,058	0,088	0,024	0,09	0,055	0,087	0,058	0,060	0,070
14	0,013	0,014	0,039	—	—	0,011	− 0,040	0,016	0,026	0,046
20	− 0,110	—	—	—	—	—	− 0,181	− 0,083	− 0,003	—

wie wir ihn oben bereits gefordert haben, ist als eine gute Stütze für den richtigen Verlauf dieser Kurve, wenigstens in ihrem letzten Teile, anzusehen.

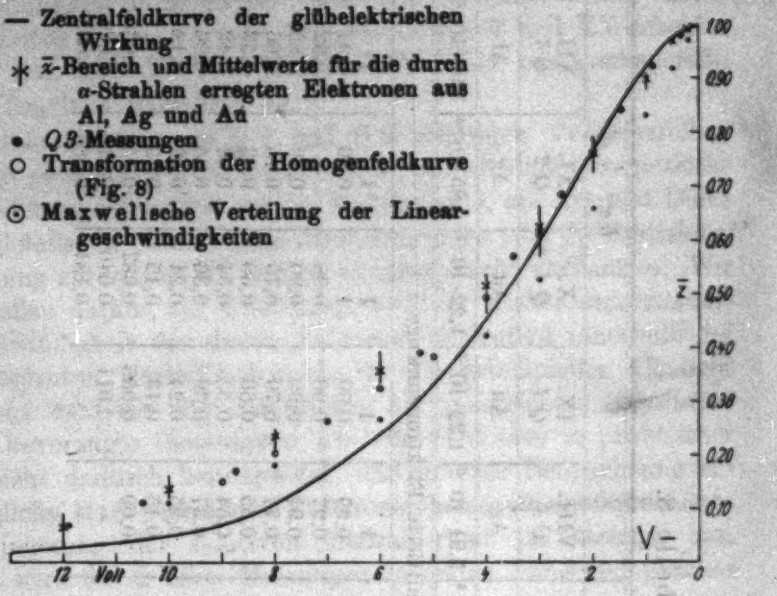


Fig. 4.

Diese Verteilungskurve der Geschwindigkeiten, zu der wir hier gelangt sind, fällt anfänglich langsam, dann rascher und schließlich wieder langsamer ab. Sie hat in der Nähe von 2 Volt einen Wendepunkt und trifft die Abszissenachse sehr nahe bei 15 Volt. *Die Austrittsgeschwindigkeit der durch die α-Strahlen ausgelösten Elektronen ist also nicht einheitlich, sondern es liegt eine Geschwindigkeitsverteilung vor*, die dadurch ausgezeichnet ist, daß sich um eine wahrscheinlichste Geschwindigkeit kleinere Geschwindigkeiten bis zu Null und größere bis zu etwa 15 Volt gruppieren. Wenn auch nicht mit Sicherheit entschieden werden kann, ob der Verlauf nach größeren Geschwindigkeiten hin asymptotisch oder mit endlicher Neigung der Null sich nähert, so kann doch als festgestellt gelten, daß weniger als 1 v. H. aller Elektronen eine größere Geschwindigkeit als 15 Volt besitzt.

Was nun den Kurvenverlauf im einzelnen betrifft, so ist es von Interesse, zu untersuchen, wie weit sich eine Ähnlich-

keit mit den bis jetzt bekannten Elektronen-Emissionskurven nachweisen läßt. Wir stellen hierzu unsere Ergebnisse mit der Geschwindigkeitsverteilung *der glühelektrischen Wirkung* zusammen, welche durch die ausgezeichnete Kurve (—) der Fig. 4, deren Inflexionspunkt auf 2,15 Volt gelegt ist, wiedergegeben wird. Der $\bar{z}$-V-Verlauf zeigt in beiden Fällen große Ähnlichkeit. Eine vollständige Identität ist aber nicht vorhanden. Die Abweichungen sind zwar sehr geringfügig im Bereich der kleinsten Geschwindigkeiten, während die größeren Geschwindigkeiten bei den δ-Strahlen gegenüber der Glühwirkung merklich bevorzugt erscheinen.

Diese Abweichungen der δ-Strahlenkurve sind nun ganz diejenigen, welche beim Vergleich der *Maxwellschen Verteilung der Austritts-Lineargeschwindigkeiten* mit der Glühelektronenkurve in Erscheinung treten. Wie Fig. 4 zeigt, gelingt es in der Tat, die δ-Strahlenkurve vollständig mit der Annahme in Einklang zu bringen, daß Maxwellsche Verteilung der linearen Austrittsgeschwindigkeit vorliege. Denn die den letzteren Fall darstellenden Zeichen (⊙), deren Lage durch die früher[1]) entwickelte Gleichung

$$\bar{z} = 1 + \frac{2}{\sqrt{\pi}}\sqrt{\frac{\bar{V}}{2}} \cdot e^{-\frac{\bar{V}}{2}} - \Phi\left(\sqrt{\frac{\bar{V}}{2}}\right)^{2})$$

gegeben ist, folgen mit bester Anpassung der δ-Strahlenkurve auf ihrem ganzen Verlauf, wenn als wahrscheinlichste Geschwindigkeit $V_{wa} = 1{,}75$ Volt gesetzt wird.

Eine Ähnlichkeit mit anderen bekannten Verteilungskurven wie etwa auch derjenigen der lichtelektrischen Wirkung für homogenes Licht fehlt vollständig.

Zur weiteren Prüfung dieser Sachlage gehen wir zu einem anderen, unabhängigen Versuchsverfahren über, durch welches namentlich auch die vorstehend teilweise schon beantwortete Frage nach der Emissionsrichtung und ihrem Einfluß auf die Meßergebnisse weiter geklärt und eine Sicherstellung der Schlußfolgerungen auf neuer Grundlage angestrebt werden soll.

---

1) A. Becker, Ann. d. Phys. 58. S. 417. 1919.

2) Wo $\bar{V} = V/V_{wa}$ ist und Φ das Gausssche Fehlerintegral für das betreffende Argument bezeichnet.

B. Messungen im homogenen Feld.

Die meisten Anordnungen, mit denen die bisherige Literatur die Frage der Austrittsgeschwindigkeiten der von α-Strahlen ausgelösten Elektronen glaubte beantworten zu können, suchten das homogene Feld herzustellen, ohne dies aber in irgendeinem Falle tatsächlich einwandsfrei erreicht zu haben. Denn ganz abgesehen davon, daß, wie früher schon erwähnt, Kontaktpotentialdifferenzen entweder überhaupt nicht oder nicht ausreichend berücksichtigt worden sind, blieben grundlegende Forderungen der Theorie des Meßverfahrens gänzlich unbeachtet. So glaubte Hr. Logeman[1]), der sich als erster nach Hrn. Ewers'[2]) orientierenden Beobachtungen dem Problem näher zuwandte, den Fehler in der Verwendung eines seitlich viel zu eng begrenzten Feldes durch Aufladung der umgebenden Wand beseitigen zu können, ohne u. a. zu beachten, daß dadurch nur ein weiterer Fehler infolge der Zerstörung jedes klaren Feldverlaufs hinzutrat. Auch Hr. Campbell[3]), der das Erscheinungsgebiet besonders eingehend bearbeitet hat, bedient sich zum Zwecke der Verhinderung von Elektronenverlust infolge ungenügender Ausdehnung seines Plattenkondensators seitlicher Hilfsfelder und macht dadurch eine erfolgversprechende theoretische Auswertung seiner Messungen unmöglich. Eine ganz ungeeignete Anordnung hat auch Hr. Pound[4]) benutzt, da sie trotz eines Schutzrings weder das homogene Feld verwirklicht noch sehr große seitliche Elektronenverluste bzw. Wandmitwirkung ausschließt.

a) Versuchsanordnung.

Der zu den Messungen benutzte Plattenkondensator besteht aus einer starkwandigen Messingbüchse von 10 cm Durchmesser und 8 cm Höhe (Fig. 5), in welche zwei durch Bernstein isolierte runde Messingscheiben P_1 und P_2 von je 9 cm Durchmesser parallel zueinander eingebaut sind. Die

1) W. H. Logeman, Proc. Roy. Soc. A. 78. S. 212. 1907.

2) P. Ewers, Phys. Zeitschr. 7. S. 148. 1906.

3) N. R. Campbell, Phil. Mag. 22. S. 276. 1911. Eine einwandsfreiere Anordnung ist später (Phil. Mag. 23. S. 462. 1912) nur zu Versuchen in verdünntem Gas benutzt worden.

4) V. E. Pound, Phil. Mag. 23. S. 813. 1912.

eine, feststehende Scheibe sowohl wie die andere, durch die Schraubenführung *Sch* parallel zu sich selbst verstellbare stehen entweder mit dem Elektrometer oder einer variierbaren Spannungsquelle in Verbindung bei dauernder Erdung des Gehäuses.

Der Präparatträger Q ist auf der Hinterseite der einen oder anderen Platte derart aufgeschraubt, daß die α-Strahlung des Präparats P durch eine 4,8 mm weite Öffnung im Platten-

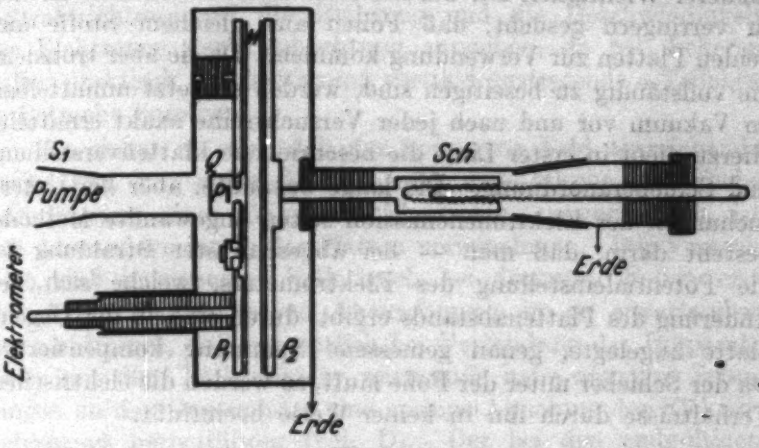


Fig. 5.

zentrum in den Zwischenraum zwischen den beiden Platten eintreten kann. Um die Strahlung nach Belieben auch abschirmen zu können, ist über dem Präparatträger ein in einer eingefeilten Rinne laufender kleiner Metallschlitten angebracht, der durch Drehen des Kondensators im Pumpenschliff S_1 derart eingestellt werden kann, daß er, der Schwere folgend, die zentrale Öffnung entweder abdeckt oder freigibt.

Beide Platten sind auf ihrer ganzen Innenfläche mit den zu untersuchenden Metallblättern M bedeckt. Die α-Strahlen des Präparats müssen also vor ihrem Eintreten in den Meßraum eine Folie durchsetzen, und sie treffen auch am Ende ihres Weges auf eine solche. Die δ-Strahlen des Präparats sind in allen Fällen eben durch diese Bedeckung ausgeschaltet. Der Plattenabstand beträgt meist nur 3 mm, wodurch das elektrische Feld auf seiner ganzen Ausdehnung so einheitlich erhalten wird, daß mit Feldstörungen nicht zu rechnen ist.

Durch die große Breite des Feldes und die geringe Ausdehnung der Strahlenquelle wird andererseits, wie besondere Kontrollbeobachtungen zeigen, erreicht, daß alle Elektronen auf ihrem ganzen Wege dem homogenen Felde unterworfen und Randwirkungen ausgeschaltet sind.

Um eine völlig strenge Kenntnis der wirksamen Kontaktpotentialdifferenzen zu gewinnen, die im gegenwärtigen Falle wegen der zu erwartenden großen Kurvensteilheit von besonderer Wichtigkeit ist, werden diese meist dadurch möglichst zu verringern gesucht, daß Folien aus gleichem Stoffe auf beiden Platten zur Verwendung kommen. Da sie aber trotzdem nie vollständig zu beseitigen sind, werden sie jetzt unmittelbar im Vakuum vor und nach jeder Versuchsreihe exakt ermittelt. Hierzu dient in erster Linie die beschriebene Plattenverstellung und Schieberanordnung. Die lange bekannte, aber bei Untersuchungen der Elektronenemission selten angewandte Methode besteht darin, daß man — bei abgeschirmter Strahlung — die Potentialeinstellung des Elektrometers, welche sich bei Änderung des Plattenabstands ergibt, durch eine an der Gegenplatte angelegte, genau gemessene Spannung kompensiert.[1]) Da der Schieber unter der Folie läuft, so werden die elektrischen Verhältnisse durch ihn in keiner Weise beeinflußt.

b) Das Beobachtungsmaterial.

Um eine weitgehende Kontrolle der Messungen zu erreichen, wird eine mehrfache Variation des Beobachtungsverfahrens durchgeführt. Das Elektrometer steht einmal mit der das Präparat tragenden Kondensatorplatte, ein anderes Mal mit der Gegenplatte in Verbindung, und schließlich werden Messungen mit zwei nahe gleichstarken Präparaten ausgeführt. Während bei Benutzung eines einzigen Präparats die eine Platte in der Hauptsache rechtläufige, die andere rückläufige Elektronen emittiert, besteht im zweiten Falle, wo jede Kondensatorplatte gleichzeitig α-Strahlenquelle ist, wenigstens in qualitativer Hinsicht volle Symmetrie der Anordnung. Die Präparattiefe beträgt im allgemeinen etwa 2 mm. Parallele,

1) Von großem Vorteil war mir für diese Messungen ein durch seine kleine Kapazität und hohe Empfindlichkeit ausgezeichnetes Lutzsches Saitenelektrometer, das — zu weiteren Zwecken — dank einer Bewilligung der Helmholtz-Gesellschaft beschafft werden konnte.

die Versuchsfolien streng vertikal durchsetzende α-Strahlbündel liegen also nicht vor. Die Divergenz der Büschel ist immerhin so weit begrenzt, daß auch für die schiefen Strahlen wenigstens in den allerdünnsten der benutzten Folien kaum merkliche Geschwindigkeitsverluste in Betracht kommen, so daß ein etwaiger Zusammenhang zwischen α-Strahl- und Elektronengeschwindigkeit, auf dessen Ergründung wir hier besonderen Wert legen, durch die Versuchsweise nicht verdeckt werden kann. Ebensowenig kann sich ein etwaiger Einfluß der α-Strahlrichtung auf die Richtung und die Geschwindigkeit der Elektronen der Beobachtung entziehen, da bei dickeren Folien praktisch nur fast streng vertikal austretende α-Teilchen in Betracht kommen.

Um sicher zu sein, daß das homogene Feld ausreichende Breite hat, um einen Verlust oder eine falsche elektrische Beeinflussung eines Teiles der Elektronen zu verhindern, ist eine Abstandsvariation der Platten vorzunehmen. Der Versuch zeigt, daß in unserem Falle auch bei dünnsten Folien erst über 5 mm Plattenabstand Abweichungen im zu erwartenden Sinne auftreten, daß namentlich bei Verbindung der Präparatplatte mit dem Elektrometer wachsende hohe negative Spannungen an der Gegenplatte eine geringe Abnahme des Elektrometergangs herbeiführen (vgl. D). Der bei den endgültigen Messungen benutzte Plattenabstand wird dementsprechend, wie schon erwähnt, auf 2—3 mm eingestellt.

Tab. 9 faßt den wesentlichen Teil der Versuchsergebnisse zusammen. Dieselbe zeigt, daß in allen Fällen trotz Verwendung von Plattenbelegungen aus nominell gleichem Material Kontaktpotentialdifferenzen wirksam sind, die allerdings meist sehr klein sind und kaum 0,1 Volt erreichen. Die Abhängigkeit der beobachtbaren Ladungen von der Potentialdifferenz[1]) im Meßraum ist, wie nach dem Verlauf der Zentralfeldkurven zu erwarten war und wie Fig. 6 an einem Beispiel zeigt, im Gebiet kleiner Potentialdifferenzen sehr groß und wird mit wachsenden Werten der letzteren rasch kleiner unter asymptotischer Annäherung an einen schon bei etwa 12 Volt er-

1) Daß nur sie und nicht etwa die elektrische Feldstärke maßgebend ist, folgt ebenfalls aus den Beobachtungen mit Abstandsvariation der Platten.

Tabelle 9.

Meßweise	a) Präp.-Platte P_1 an Elektrometer				b) Platte P_2 an Elektrometer					c) 2 Präparate
Metall auf P_1 g/qcm P_2	I. Ag 0,00028 0,0053	II. Ag 0,0059 0,0053	III. Al 0,0010 0,0010	IV. Al 0,0031 0,0010	V. Ag 0,00028 0,0053	VI. Ag 0,0059 0,0053	VII. Au 0,00012 0,0122	VIII. Au 0,0100 0,0122	IX. Al 0,00081 0,00081	X. Al 0,00081 0,00081
K. P. D. Volt	+0,086	−0,025	−0,053	−0,070	−0,031	−0,018	−0,024	+0,033	+0,091	+0,057
An Gegenpl.	beob. Sk./Min.									
+100 Volt	+14,1	+45,2	+22,8	+27,7	+52,2	+38,7	+52,5	+32,3	+60,2	+111,5
12	13,7	45,3	22,5	27,5	52,0	38,7	52,5	32,3	59,7	112,0
8	—	44,5	21,9	26,5	50,4	37,5	50,3	31,6	—	109,7
6	11,6	41,4	20,6	25,0	48,4	36,4	47,9	30,2	55,3	103,7
4	10,3	36,3	17,4	21,4	43,9	32,9	42,8	27,0	50,1	93,8
3	8,1	31,9	14,6	18,2	41,1	30,4	37,5	24,1	44,9	81,1
2	5,7	24,0	11,2	13,2	35,3	26,0	30,5	20,3	37,9	66,0
1,5	—	20,0	7,8	—	31,5	23,6	26,4	18,1	32,6	—
1	+ 1,2	13,0	+ 4,6	6,8	27,2	19,4	20,9	15,1	27,4	41,8
+ 0,5	− 1,9	+ 5,7	− 0,4	+ 0,4	+20,6	+15,1	+13,5	+11,0	+18,9	+ 24,5
0	− 5,8	− 7,8	− 6,6	− 7,5	+ 9,0	+ 6,0	+ 1,6	+ 4,6	+ 8,3	+ 8,3
− 0,5	−11,5	−20,4	−13,0	−13,0	+ 0,8	− 1,0	− 7,5	− 2,8	—	—
1	14,3	27,0	16,6	17,8	− 5,7	6,6	15,2	7,2	−11,5	− 32,0
1,5	—	34,0	20,1	—	11,1	10,7	20,3	10,6	—	43,5
2	17,9	39,1	22,6	24,1	15,4	13,5	24,4	13,2	22,6	55,5
3	20,6	45,6	26,1	27,8	22,0	18,7	30,0	17,3	29,2	70,4
4	21,8	49,9	28,5	31,0	26,7	21,8	35,5	20,7	34,0	82,5
6	23,7	55,3	31,1	33,7	—	25,4	39,9	23,0	40,0	95,3
8	—	57,7	32,3	35,3	—	26,6	41,9	24,5	43,2	98,6
12	25,1	59,1	32,7	35,6	34,6	28,0	44,6	25,8	43,5	101,2
−100	−26,0	−58,6	−33,1	−35,6	−35,1	−28,2	−44,5	−25,8	−43,2	−101,5

reichten Grenzwert. Der Nullwert des Feldes (sowohl des angelegten als des tatsächlichen) macht sich am Elektrometer-

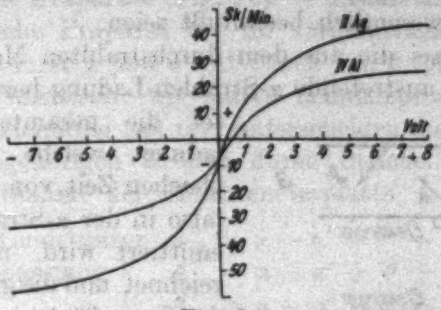


Fig. 6.

gang in keiner Weise bemerkbar, da letzterer von beiden Feldrichtungen (absolut genommen) nahe gleichartig beeinflußt wird.

c) Verwertung der Beobachtungen.

Es handelt sich jetzt darum, den Inhalt[1]) der Tab. 9 zu Aussagen über die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen auszuwerten, wobei wir uns bewußt sind, daß es dabei nur auf die Verteilung der Normalkomponenten ankommt. Obwohl wir es mit einer Elektronenemission beider Platten zu tun haben, ist die Aufgabe weniger schwierig, als es zunächst scheinen könnte. Gegenüber den Zentralfeldmessungen besteht hier der große Vorteil, daß die Zahl und das Gewicht der erforderlichen Korrekturen weit geringer ist. Außer der durch die vorhandenen K. P. D. und die geringfügige Aufladung der Meßplatte notwenige Korrektur der angelegten Spannungsdifferenzen, die in der früher erwähnten Weise durchzuführen ist, ist keine Veränderung an den unmittelbaren Beobachtungsdaten vorzunehmen, wenn wir allerdings zunächst von einem Faktor absehen, der hier eingreifend mitwirken kann, nämlich der Elektronenreflexion bzw. Rückdiffusion an den Platten, die bei den Zentralfeldmessungen eliminiert werden konnte. Indem wir die gesonderte, eingehende Betrachtung dieses

1) Ein Vergleich der Absolutwerte der einzelnen Vertikalreihen untereinander ist nicht möglich, da sie nicht auf stets gleiche Versuchsbedingungen umgerechnet sind.

Faktors auf später zurückstellen, seien hier zunächst aus den Beobachtungen diejenigen Folgerungen gezogen, die auf der Annahme beruhen, daß die Meßwerte durch den genannten Faktor nicht wesentlich beeinflußt seien.

Mit $+\alpha$ sei die aus dem durchstrahlten Metall während einer Messung austretende α-Strahlen-Ladung bezeichnet; dann sei die gesamte Elektronenladung, welche während der gleichen Zeit von diesem Metall (also in der α-Strahlenrichtung) emittiert wird, mit $-\vartheta$ bezeichnet und die gleichzeitig von der Gegenfläche infolge des Auftreffens der α-Strahlen (also in einer der α-Strahlung entgegengesetzten Richtung) emittierte mit $-\vartheta$.[1])

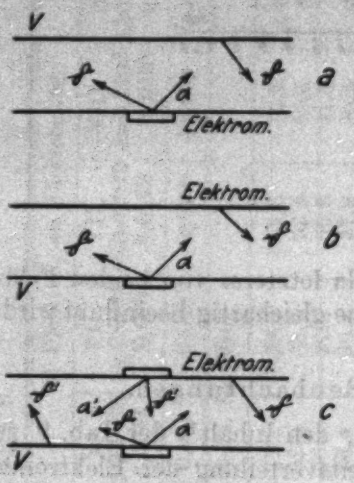


Fig. 7.

Fall a: Präparatplatte am Elektrometer (Fig. 7a). — Die Ladungsaufnahme A der Elektrometerplatte während der Meßdauer beträgt

im feldfreien Kondensator	$A_0 = -\alpha + \vartheta - \vartheta$
bei hoher +-Spannung V	$A_+ = -\alpha + \vartheta$
bei „ —- „ V	$A_- = -\alpha - \vartheta$
Daraus findet sich	$\vartheta = A_0 - A_-$
	$\vartheta = A_+ - A_0$
	$\alpha = A_0 - A_- - A_+$

Fall b: Gegenplatte am Elektrometer (Fig. 7b). — Die Ladungsaufnahme der Elektrometerplatte ist jetzt

im feldfreien Kondensator	$A_0 = \alpha - \vartheta + \vartheta$
bei hoher +-Spannung V	$A_+ = \alpha + \vartheta$
bei „ —- „ V	$A_- = \alpha - \vartheta$
Daraus findet sich	$\vartheta = A_+ - A_0$
	$\vartheta = A_0 - A_-$
	$\alpha = A_+ + A_- - A_0$

1) Die Pfeilrichtung gibt dann in der Hauptsache — aber, wie schon betont, nicht ausschließlich — die Recht- bzw. Rückläufigkeit der Elektronen an.

Es findet also gegenüber a nur eine Richtungs- bzw. Vorzeichenumkehr statt.

Fall c: Zwei Präparate (Fig. 7c). — Erhält die Spannungsplatte das gleiche Präparat wie im vorhergehenden Falle, so sind die Werte ihrer α und δ mit denen von b (gleiche Metalle vorausgesetzt) identisch; wir halten dementsprechend für sie die gleiche Bezeichnung fest und unterscheiden die der Elektrometerplatte zugehörigen Größen durch Striche. Dann wird die Ladungsaufnahme der Elektrometerplatte

im feldfreien Kondensator $A'_0 = \alpha - \alpha' - \delta + \vartheta + \delta' - \vartheta'$
bei hoher +-Spannung V $A'_+ = \alpha - \alpha' + \vartheta + \delta'$
bei „ —- „ V $A'_- = \alpha - \alpha' - \delta - \vartheta'$

Daraus folgt

$$\vartheta + \delta' = A'_0 - A_-'$$
$$\delta + \vartheta' = A_+' - A_0'$$
$$\alpha - \alpha' = A_+' + A_-' - A_0'$$

woraus unter Hinzunahme des Falles b auch jeder einzelne α- und δ-Wert herleitbar wird.

Es kann also aus den unmittelbaren Beobachtungsdaten sowohl die α-Strahlung als die Elektronenemission quantitativ erfaßt werden. Die Genauigkeit dieses Verfahrens wird allerdings diejenige der früheren Methode I der direkten α-Strahlmessung nur schwer erreichen, da an die Sicherheit der notwendigen Meßwerte hohe Anforderungen gestellt werden. Immerhin erlangen wir auf diesem Wege die Möglichkeit, von dieser Seite die Sicherheit der Grundlagen zu prüfen, auf denen die Auswertung der Messungen beruht.

Man erkennt aus dem vorstehenden auch leicht, auf welchem Wege der Schluß auf die *Geschwindigkeitsverteilung* der Elektronen zu ziehen ist. Da bei jeder positiven Spannung der Gegenplatte die Elektrometerplatte außer den austretenden α-Strahlen stets alle ihre Elektronen verliert, so ändert die Variation der positiven Spannung nur die meßbare Zahl der von der Gegenplatte kommenden Elektronen. Die Subtraktion des bei einer beliebigen positiven Spannung beobachteten Elektrometergangs $A(+V)$ vom positiven Grenzwert A_+ liefert also ohne weiteres diejenige Elektronenmenge der Gegenplatte, deren Normalkomponenten der Geschwindigkeit größer sind als diese Spannung. Ganz entsprechend erhält man durch Subtraktion des bei einer beliebigen negativen

Spannung beobachteten Elektrometergangs $A\,(-V)$ vom negativen Grenzwert A_- diejenige Elektronenmenge der Elektrometerplatte, deren Normalkomponenten größer sind als diese Spannung. Es mißt also

$A_+ - A\,(+V)$ im Falle a die Verteilung der ϑ
„ „ b „ „ „ ϑ'
$A_- - A\,(-V)$ „ „ a „ „ „ ϑ'
„ „ b „ „ „ ϑ

während im Falle c stets ein Gemisch von Elektronen gemessen wird, die gleichzeitig von beiden Präparaten erregt sind. Die ersichtliche große Bedeutung der positiven und negativen Grenzwerte des Elektrometergangs fordert eine möglichst genaue Messung derselben, was insofern einiger Schwierigkeit begegnet, als mit wachsenden Spannungen auch die möglichen Störungen zunehmen. Es ist in dieser Hinsicht beruhigend, daß etwaige Ungenauigkeiten sich nur bei den Angaben im Bereich der größeren Spannungen (wo der beobachtete Elektrometergang dem Grenzwert nahekommt) stärker merklich machen werden, was aber im allgemeinen wegen der dort nur geringen Werte kaum von Belang ist, während der wichtigere Kurvenverlauf bei kleinen Spannungen immer ausreichende Sicherheit behält. Daß in allen Fällen keine Kenntnis der α-Strahlladung erforderlich ist, ist ein besonderer Vorteil.

Wir kommen auf diesem Wege nach Korrektur der Spannungen und Einführung der im Felde Null während der Meßdauer emittierten Gesamt-Elektronenzahl jeder Platte als Einheit zu der in Tab. 10 wiedergegebenen Verteilung. Dieselbe ist, wie man sieht, in allen Fällen von überraschender Ähnlichkeit. Weder die Schiefe noch die Geschwindigkeit der α-Strahlen, weder die Natur des Metalls noch seine Dicke oder Oberflächenbeschaffenheit, noch auch die Methode der Messung lassen einen deutlichen Einfluß erkennen. Eine geringe Abweichung im ganzen macht sich nur beim Vergleich der Geschwindigkeitsverteilung der ϑ' und ϑ bemerkbar, indem im letzteren Falle etwas größere Geschwindigkeiten angedeutet zu sein scheinen. Zur Veranschaulichung seien die Mittelwerte der $\bar{y}$ der ϑ'-Verteilung durch Kreuze ($\times$) und diejenigen der ϑ-Verteilung durch Haken ($\vee$) in Fig. 8 graphisch aufgetragen. Es sind außerdem die an den entsprechenden Stellen

Tabelle 10.

Metall auf P_1 g/qcm P_2		I. Ag 0,00028 0,0053	II. Ag 0,0059 0,0053	III. Al 0,0010 0,0010	IV. Al 0,0031 0,0010	V. Ag 0,00028 0,0053	VI. Ag 0,0059 0,0053	VII. Au 0,00012 0,0122	VIII. Au 0,0100 0,0122	IX. Al 0,00081 0,00081	X. Al 0,00081 0,00081
Volt		Emittierte Elektronenmenge $\bar{y}$									
0		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
0,5		0,75	0,75	0,74	0,73	0,75	0,73	0,76	0,74	0,76	0,81
1		0,60	0,63	0,61	0,62	0,60	0,60	0,62	0,60	0,61	0,64
1,5		—	0,49	0,48	—	0,49	0,47	0,51	0,49	0,51	—
2		0,40	0,39	0,39	0,40	0,40	0,39	0,43	0,42	0,41	0,43
3		0,25	0,26	0,26	0,25	0,26	0,26	0,29	0,28	0,28	0,29
4		0,19	0,17	0,17	0,16	0,19	0,18	0,19	0,18	0,185	0,17
6		0,086	0,070	0,070	0,066	0,090	0,071	0,090	0,073	0,090	0,077
8		—	0,021	0,033	0,010	0,043	0,037	0,042	0,024	—	0,021
12	Verteilung der δ	—	—	0,015	—	—	0	0	—	0,009	—
0		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
0,5		0,77	0,74	0,79	0,75	0,79	0,79	0,80	0,79	—	—
1		0,63	0,61	0,62	0,61	0,65	0,63	0,63	0,63	0,64	0,64
1,5		—	0,48	0,51	—	0,53	0,51	0,53	0,52	—	—
2		0,41	0,40	0,39	0,41	0,43	0,42	0,43	0,43	0,42	0,43
3		0,28	0,25	0,28	0,28	0,29	0,27	0,29	0,29	0,29	0,30
4		0,18	0,17	0,18	0,19	0,18	0,19	0,19	0,17	0,19	0,18
6		0,11	0,073	0,075	0,081	—	0,081	0,100	0,095	0,070	0,057
8		—	0,015	0,030	0,036	—	0,046	0,056	0,044	0,006	0,027
12	Verteilung der ϑ	0,021	0	—	—	—	0,006	0	—	—	0,003
δ		19,4	51,0	27,1	31,1	42,2	32,3	50,9	28,7	54,1	—
ϑ		20,4	53,1	28,8	32,2	45,1	34,6	46,1	29,4	49,6	—
α		5,3	5,7	4,3	3,4	7,1	4,1	6,4	2,9	10,6	—
Mittel δ/α		3,9	9,1	6,5	9,3	6,1	8,1	7,6	10,0	5,0	—

beobachteten Extremwerte der $\bar{y}$ durch kurze horizontale Striche (‾) vermerkt. Man ersieht daraus, daß die Abweichungen der × und ∨ in Anbetracht der Schwankungen der Einzelwerte so gering sind, daß sie vielleicht keine reelle Bedeutung haben, zumal das Verständnis dafür, daß die vorwiegend aus

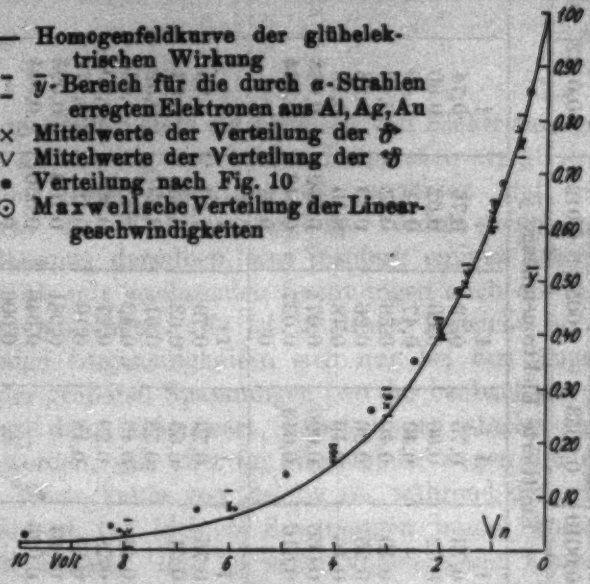


Fig. 8.

rückläufigen Elektronen bestehende Gruppe größere Normalkomponenten besitzen sollte, nicht leicht zu gewinnen wäre.

Wir vergleichen die gefundene $\bar{y}$-V_n-Beziehung nun zunächst wieder mit der Verteilung der Normalkomponenten der Geschwindigkeit der Glühelektronen, welche durch die ausgezogene Kurve — für den wie früher angenommenen wahrscheinlichsten Geschwindigkeitswert von 2,15 Volt — dargestellt ist. Man erkennt im allgemeinen Verlauf zwar eine sehr weitgehende Ähnlichkeit, eine vollständige Koinzidenz fehlt aber. Während im Bereich der kleinsten Spannungen nur beim ersten Kurvenabfall eine sehr geringfügige Unterschreitung der Glühelektronenkurve angedeutet ist, macht sich eine deutlichere systematische Abweichung im Bereich der größeren Spannungen im Sinne einer merklichen Überschreitung der genannten Kurve geltend. Der Vergleich dieses Befunds

mit der früheren Erfahrung im zentralen Felde (vgl. Fig. 4) zeigt eine vollkommene Übereinstimmung im Sinne dieser Abweichungen.

Zu einem quantitativen Vergleich seien die Homogenfeldwerte nach einem früher[1]) von mir angegebenen Verfahren in ihre zugehörigen Zentralfeldwerte transformiert. Dies setzt die Kenntnis der Richtungsverteilung der Elektronen voraus. Als zutreffend ist hierfür diejenige Annahme zu betrachten, welche bei beiden Kurven zum gleichen Werte der wahrscheinlichsten Geschwindigkeit führt. Man erkennt nun leicht, daß dieser Bedingung die Annahme allseitig gleicher Emission nicht annähernd gerecht würde, wie denn auch ein nahe exponentieller Verlauf der Homogenfeldkurve, wie er durch die Beobachtung angedeutet ist, mit allseitig gleicher Emission prinzipiell unverträglich ist. Es läßt sich nun zwar zeigen, daß die $\bar{y}$-V_n-Beziehung auch mit guter Annäherung besonders im Bereich der größeren Spannungen durch die Annahme Maxwellscher Verteilung der Voltgeschwindigkeiten darstellbar ist, falls allseitig gleiche Emission vorliegt. In diesem Falle führt aber die Transformation in die zugehörige $\bar{z}$-V-Beziehung zu so großen Diskrepanzen mit der Erfahrung, daß diese Auffassung nicht haltbar ist. Alle Widersprüche fallen weg bei der Annahme einer Ausstrahlung nach dem Cosinusgesetz, wie sie bei der Glühwirkung tatsächlich vorliegt. Die auf dieser Annahme durchgeführte Transformation ergibt die auf Fig. 4 mit Kreisen (○) bezeichneten Werte. Die quantitative Übereinstimmung mit den im Zentralfeld selbst gefundenen Werten ist zwar keine vollständige, was in Anbetracht der wenig einfachen Wege, auf denen beide Ergebnisse gewonnen sind, auch kaum zu erwarten war; die Annäherung beider auf so verschiedene Weise erhaltenen Befunde ist aber jedenfalls so befriedigend, daß darin eine weitgehende Sicherstellung nicht nur des Hauptergebnisses, sondern auch der Voraussetzungen, auf welchen dieses Ergebnis beruht, erblickt werden darf.

Angesichts der durch die Homogenfeldbeobachtungen bestätigten Abweichungen von der Glühelektronenverteilung ist die vergleichsweise Heranziehung der bei Maxwellscher Ver-

---

1) A. Becker, Ann. d. Phys. 58. S. 415. 1919.

teilung der Lineargeschwindigkeiten zu erwartenden Homogenfeldkurve von besonderem Interesse. Da die der allseitig gleichen Ausstrahlung zukommende Kurve auch in diesem Falle zu erheblichen Diskrepanzen führt, kommt als nächststehende Möglichkeit nur die der Ausstrahlung nach dem Cosinusgesetz in Betracht. Als Gleichung der zugehörigen Kurve findet man aus der früher angegebenen entsprechenden Verteilung der Voltgeschwindigkeiten[1]) den Ausdruck

$$\bar{y} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{\bar{V}}{2}} \cdot e^{-\frac{\bar{V}}{2}} + (1 - \bar{V}) \cdot \left(1 - \Phi\left(\sqrt{\frac{\bar{V}}{2}}\right)\right),$$

wo $\bar{V}$ wieder auf die wahrscheinlichste Geschwindigkeit als Einheit bezogen ist. Eine Veranschaulichung ihrer Aussagen geben die Punktringe (⊙) der Fig. 8 für den Fall, daß als wahrscheinlichste Geschwindigkeit 1,65 Volt gesetzt wird. Man sieht, daß der Wert der letzteren sehr nahe mit dem für die Zentralfeldkurve geeigneten zusammenfällt, und daß ebenso wie dort auch jetzt eine wesentlich bessere Wiedergabe des beobachteten Verlaufs als durch die Kurve der Glühelektronen erreicht wird.

Zu weiterer Prüfung der Zuverlässigkeit der methodischen Auswertung der Beobachtungsdaten wenden wir uns der Betrachtung der emittierten Elektronenmengen und ihrer Beziehung zur erregenden α-Strahlung zu, wie sie aus den Homogenfeldmessungen zu erschließen sind. Aus den Angaben am Fuße der Tab. 10 geht hervor, daß die von einer bestimmten α-Strahlintensität erregte Elektronenmenge von der Richtung der Strahlung sehr nahe unabhängig ist, wie dies früher schon auf anderem Wege zu schließen war (vgl. Tab. 5). Auch das Verhältnis δ/α, welches aus den Homogenfeldmessungen ohne direkte α-Bestimmung gewonnen wird, stimmt befriedigend mit früheren Werten überein. Von Interesse sind die hierhergehörigen Folgerungen aus der Messung mit zwei Präparaten. Man findet mit Hilfe der Daten der Tab. 9 für

$$\vartheta + \vartheta' = 108{,}2 \qquad \delta + \delta' = 105{,}3 \qquad \alpha - \alpha' = 2{,}8.$$

Nimmt man die entsprechenden Werte für δ, ϑ und α von Fall IX hinzu, so wird

1) A. a. O., S. 416, Gleichung 22.

$$\delta' = 58{,}9 \qquad \vartheta' = 51{,}2 \qquad \alpha' = 7{,}8,$$

woraus auf nahe gleiche Stärke beider Präparate geschlossen werden kann, obwohl der α'-Wert offenbar infolge einer gehäuften Beteiligung von kleinen Meßfehlern etwas zu klein erscheint.

d) Elektronen-Reflexion bzw. Rückdiffusion[1]).

Die bisherige Verwertung der Homogenfeldmessungen erfolgte unter ausdrücklicher Außerachtlassung der etwaigen Mitwirkung von Elektronenrückkehr an den getroffenen Metallflächen. Daß die auf solche Weise erhaltenen Ergebnisse sich völlig widerspruchsfrei unter sich und mit aller sonstigen Kenntnis zusammenfügen, scheint mit dem Nachweis beträchtlicher Reflexion langsamer Elektronen durch die Herren v. Baeyer[2]) und Gehrts[3]) nicht ohne weiteres vereinbar zu sein. Dieser Punkt bedarf daher näherer Untersuchung.

Man überzeugt sich leicht, daß *im feldfreien Kondensator* im Falle der Symmetrie der Strahlenemission jeder Rückkehreinfluß verschwindet. Nehmen wir zunächst, was aus den Messungen als zutreffend hervorgeht, gleiche Richtungsverteilung der Elektronen an beiden Platten an, so ist die vom Elektrometer angezeigte Ladung[4])

$$\begin{aligned} &\text{im Falle fehlender Elektronenrückkehr} && \pm(\delta_1 - \delta_2) \\ &\text{im Falle von Elektronenrückkehr} && \pm\frac{\delta_1 - \delta_2}{1+r}, \end{aligned}$$

Beide Ausdrücke verschwinden für $\delta_1 = \delta_2$, was den Verhältnissen bei den Versuchen mit großer Annäherung entspricht. Da die Messungen bei hohen Feldern ohnedies unbeeinflußt sind von Elektronenrückkehr, so ist also die Herleitung der in Tab. 10 verzeichneten Absolutwerte der Gesamt-

1) Beide Erscheinungen seien im folgenden, da es hier nicht auf ihren Mechanismus, sondern nur auf ihre Endwirkung ankommt, der Kürze halber unter der Bezeichnung der Elektronenrückkehr zusammengefaßt.

2) O. v. Baeyer, Phys. Zeitschr. **10**. S. 176. 1909.

3) A. Gehrts, Ann. d. Phys. **36**. S. 995. 1911.

4) Wenn δ_1 bzw. δ_2 die an P_1 bzw. P_2 emittierten Elektronenmengen, die am Elektrometer je nach der Schaltung positiv oder negativ auftreten, r den Rückkehrfaktor bezeichnet, und wenn von der α-Ladung abgesehen wird.

emission einwandsfrei. Wäre $\delta_1 \neq \delta_2$, so müßte man wegen der Abhängigkeit des r von der Geschwindigkeit und Richtung der Elektronen recht verwickelte Verhältnisse erwarten.

Im elektrischen Felde ist die Größe des Einflusses von Elektronenrückkehr auf die beobachtbare Mengenverteilung selbst im Falle der Emissionssymmetrie wegen der völlig ungenügenden Kenntnis der Funktion r überhaupt nicht theoretisch verfolgbar. Ich habe deshalb versucht, mit den Mitteln der gegenwärtigen Arbeit einige experimentelle Anhaltspunkte zu gewinnen.

Der Plattenkondensator der Fig. 5 erfährt hierfür einige Abänderungen, die schematisch durch Fig. 9 angegeben sind.

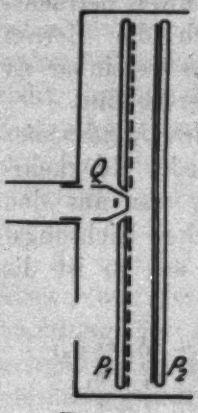


Fig. 9.

Der Präparatträger Q wird von der Platte P_1, auf der er bisher aufgeschraubt war, isoliert und durch die Kondensatorhülle, die ihn jetzt trägt, dauernd geerdet. Die mit einer zentralen Öffnung von 6 mm Durchmesser versehene Platte umgibt den Präparatträger ringförmig in solcher Höhe, daß die α-Strahlblende etwa 0,2 mm über der Plattenoberfläche steht, so daß weder α-Strahlen noch Elektronen von der Strahlenquelle direkt zum Plattenring gelangen können. Die Blende von Q wird mit einer kleinen Metallfolie überdeckt; sie kann außerdem zum Zwecke der Ermittlung der K. P. D. mit einem Schieber verschlossen werden, der nur mit P_1 metallischen Kontakt hat. Die Messingoberfläche von P_1 bleibt nun entweder frei, oder sie wird berußt, während die Gegenplatte P_2 wie früher mit einem Metallblatt bedeckt ist. Gemessen wird die Aufladung von P_1 als Funktion von positiven oder negativen Spannungen an P_2.

Mit dieser Anordnung wird die Geschwindigkeitsverteilung der an der Metallfolie P_2 seitens der auftreffenden α-Strahlen erregten Elektronen für sich meßbar, und es ist zu prüfen, wie weit der Kurvenverlauf durch die Berußung von P_1, welche die Elektronenreflexion an dieser Fläche praktisch nahezu ausschließt, etwa verändert wird. Die Elektrometeraufladung bei feldfreiem Kondensator wird

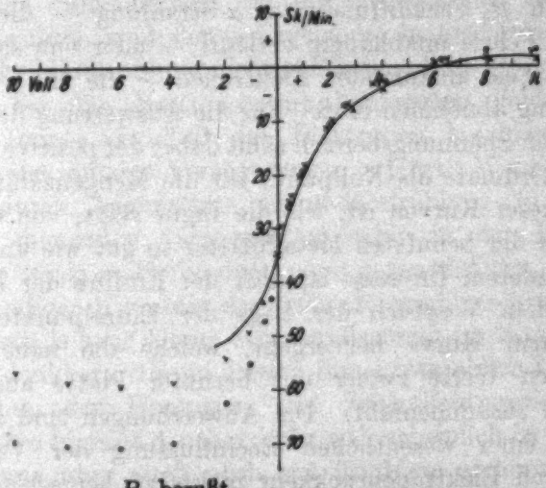
bei völlig fehlender Elektronenrückkehr $-\delta_2$

bei Elektronenrückkehr an beiden Platten $-\frac{1}{1+r}\cdot(r\delta_1+\delta_2)$

bei Berußung von P_1 $-\delta_2(1+r)$,

die Berußung muß also den bei metallischen Flächen auftretenden Wert, der für $\delta_1=\delta_2$ auch jetzt mit dem unverfälschten zusammenfällt, merklich vergrößern. Diese Folgerung ist durch den Versuch allerdings nicht leicht prüfbar, da der Vergleich eine Öffnung des Apparats erforderlich macht, wodurch die Absolutwerte der auftretenden Elektronenmengen immer infolge nicht strenger Reproduzierbarkeit der Versuchsbedingungen kleine unkontrollierbare Änderungen erfahren können. Wir begnügen uns daher mit dem Vergleich des Relativverlaufs der bei Spannungsvariation zu findenden Kurven.

Fig. 10 veranschaulicht das Ergebnis von fünf Versuchsreihen. Der Verlauf im positiven Spannungsgebiet ist für



— P_1 berußt
P_2 und Präp. mit 0,010 Au bedeckt
P_1 blank { V P_2 und Präp. mit 0,010 Au bedeckt
O P_2 und Präp. mit 0,00028 Ag bedeckt
× P_2 und Präp. mit 0,0059 Ag bedeckt

Fig. 10.

die gesuchte Geschwindigkeitsverteilung der an P_2 erregten Elektronen maßgebend. Im negativen Spannungsgebiet steigt die Kurve an, erreicht ein flaches Maximum und fällt dann

langsam ab. Dieser Verlauf rührt von dem Hinzukommen von Elektronen aus der Präparatfolie her, die in stärkeren Gegenfeldern mehr und mehr zu dieser Folie selbst zurückkehren und dann von P_1 nicht mehr aufgefangen werden; außerdem laufen auch die von P_2 kommenden Elektronen in stärkeren Feldern in erheblichem Maße zur Präparatfolie, und zwar um so mehr, je näher ihr Erzeugungsort liegt. Dem entspricht es, daß die Kurve um so weniger ansteigt, je dicker die Präparatfolie, d. h. je begrenzter das durch sie hindurchtretende α-Strahlenbündel ist.

Beim positiven Kurvenast auffallend ist die geringe Überschreitung der Abszissenachse nach positiven Aufladungen hin, die von etwa 10 Volt ab einen Grenzwert besitzt, der bei höheren Spannungen von 100—200 Volt nicht anwächst, sondern im allgemeinen auffallenderweise um einige Prozent abnimmt. Es handelt sich hier also um eine Elektronenemission der Platte P_1 infolge des Auftreffens sehr geringfügiger, an P_2 rückdiffundierter α-Strahlung — die von der Höhe des Feldes unabhängig verläuft — oder von schnelleren, gegen das Feld anlaufenden Elektronen — die mit wachsender Verzögerung abnehmen muß. Für die Auswertung der Kurven im positiven Spannungsbereich zählt daher der positive Maximalwert der Ordinate als Nullpunkt für die Mengenzählung. Der Verlauf dieser Kurven ist, wie die Figur zeigt, von der Dicke und Natur der benutzten Metallblätter so gut wie unabhängig. Von besonderem Interesse ist aber der Einfluß der Berußung, der aus dem Vergleich der Lage der Einzelpunkte mit der ausgezogenen Kurve hervorgeht, welche die nahe übereinstimmenden Werte zweier mit berußter Platte ausgeführter Meßreihen zusammenfaßt. Die Abweichungen sind so gering, daß von einer wesentlichen Beeinflussung der Verteilungskurve durch Elektronenrückkehr nichts zu bemerken ist.

Von Bedeutung ist jetzt noch der Vergleich dieser neuen Verteilungskurve mit den früheren, in Fig. 8 zusammengefaßten Ergebnissen. Es seien hierzu die Mittelwerte der neuen Beobachtung nach Umrechnung auf das früher eingeführte Relativmaß in Fig. 8 mit Punkten (•) eingetragen. Da bei der neuen Methode ein geringer Teil der untersuchten Elektronen zur Präparatfolie kommt und daher auf P_1 nicht mitgemessen wird, liegen die Punkte etwas tiefer. Im übrigen ist aber die

Übereinstimmung der Ergebnisse dieser so verschiedenen Methoden eine vortreffliche, was erneut für ihre Sicherheit spricht.

C. Beteiligung sekundärer Kathodenstrahlen.

Aus den vorstehenden Messungen geht hervor, daß die weit überwiegende Zahl der emittierten Elektronen Geschwindigkeiten unter 10 Volt besitzt und daher — falls Beschleunigungen fehlen — keine Sekundärstrahlemission veranlassen kann.[1]) Da aber immerhin ein zwar sehr geringer Teil der Primärelektronen größere Geschwindigkeit hat, so ist anzunehmen, daß die untersuchten Elektronen zu einem jedenfalls entsprechend sehr kleinen Teil Sekundärelektronen sind. Wir können die Gesamtemission naturgemäß trotzdem der α-Strahlung zuschreiben, da die genetische Verbindung von Primär- und Sekundärelektronen nicht trennbar ist.

Da die Messung der Geschwindigkeitsverteilung im zentralen Felde nahe ausschließlich auf der Verwendung verzögernder Felder beruht[2]), sind deren Ergebnisse in genannter Hinsicht durch Sekundärstrahlung nicht gefälscht. Eine geringe Störung ist aber bei den Messungen im homogenen Felde möglich, da hier immer ein Teil der Elektronen beschleunigt wird, während der andere Verzögerungen erfährt. Wenn nun auch die hierdurch begünstigte Sekundärstrahlung in dem der Messung dienenden verzögernden Felde in der Hauptsache eliminiert wird, so bleibt doch nach gegenwärtiger, noch recht unvollständiger Kenntnis der Sekundärstrahlgeschwindigkeiten eine jedenfalls sehr kleine Kurvenfälschung im Sinne größerer Steilheit denkbar. Die in diesem Sinne tatsächlich festgestellte Abweichung der Homogen- und Zentralfeldmessungen (vgl. Fig. 4) wäre hiermit deutbar; sehr wahrscheinlich ist die geringe Abweichung aber auch noch auf Einflüsse anderer in beiden Methoden in verschiedenem Grade beteiligter, früher besprochener Faktoren zurückzuführen.

Ein *direktes* Anzeichen für die Beteiligung sekundärer Kathodenstrahlen liegt bei keinem Versuch mit auffallender Deutlichkeit vor. Eine geringe Andeutung darf vielleicht in

1) Vgl. P. Lenard, Ann. d. Phys. 12. S. 449. 1903; 15. S. 485. 1904.

2) Da die beschleunigten Wandelektronen nur in kleiner Menge zur Zentralelektrode gelangen.

der mit wachsender Spannung auftretenden kleinen Abnahme der positiven Aufladung der Ringplatte P_1 bei den im vorigen Abschnitt (IIBd) besprochenen Versuchen gesehen werden. Dann muß allerdings auch noch, wie bemerkt, Elektronenrückkehr hinzugenommen werden.

D. Der Absolutwert der Austrittsgeschwindigkeit.

Die durch unsere Messungen festgelegte Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen ist dadurch gekennzeichnet, daß die Wahrscheinlichkeit einer bestimmten Geschwindigkeit mit von Null an zunehmender Größe derselben wächst, in der Gegend von 2 Volt ein Maximum erreicht und dann in langsamerem Abfall gegen Null herabgeht. Die Angabe des Maximums, dessen Lage durch Differentiation der Zentralfeldkurve zu erhalten wäre, ist infolge der Schwankungen in den Einzelbeobachtungen mit einiger Unsicherheit behaftet. Wollte man in den Beobachtungswerten eine, wenn auch nur angenäherte Wiedergabe der Geschwindigkeitsverteilung der Glühelektronen erblicken, so würde man die wahrscheinlichste Geschwindigkeit auf etwa 2,15 Volt anzusetzen haben. Nimmt man dagegen Maxwellsche Verteilung der linearen Austrittsgeschwindigkeiten an, was jedenfalls formal die Erfahrung am treffendsten wiedergibt, so ist etwa 1,70 Volt als wahrscheinlichste Geschwindigkeit zu bezeichnen.

Was die größeren Geschwindigkeiten betrifft, so ist aus den Messungen nicht mit Sicherheit zu entscheiden, ob ein bestimmter Grenzwert vorliegt oder eine asymptotische Annäherung an die Nullachse erfolgt. Da von Hrn. Bumstead[1]) das Auftreten sehr rascher Elektronen behauptet worden ist, ist der Verlauf unserer Beobachtungen bei höheren Spannungen noch näher zu betrachten.

Es sei zunächst in Ergänzung der Tab. 1 in ausführlicherer Weise der bei der damals beschriebenen Methode (I) beobachtbare Gang der Ladungsaufnahme der Strahlenquelle mit der Spannung bei höheren Werten der letzteren verfolgt. Der die Strahlenquelle umgebende, auf Spannung geladene Zylinder (Fig. 1) wird für diese Versuche verkürzt, um auch an der Zylinderwand gegen früher höhere Felder zu erzielen.

1) H. A. Bumstead, Phil. Mag. 26. S. 233. 1913.

Tabelle 11.

Messung nach Methode I. Präp. mit Alum. 0,001 g/qcm bedeckt.

Spannung am Zylinder	Aufladung des Präparatträgers Sk./Min.				
Volt					
+15	+28,4	29,1	29,9	29,9	29,3
100	29,7	29,0	30,3	29,6	29,2
500	28,9	30,2	29,5	29,7	
1000	29,5	29,8	29,6	29,9	
−15	−33,0	33,1	31,9	32,7	
100	43,5	43,5	43,1	43,2	42,8
500	44,1	42,9	43,3		
1000	43,4	43,3	43,0	43,6	43,2

Alle Elektronen der Hülle werden also schon bei Verzögerungen von 15 Volt vollständig zurückgehalten. Daß dies für die aus der Aluminiumfolie kommenden Elektronen (bei — 15 Volt) scheinbar nicht zutrifft, erklärt sich, wie schon früher hervorgehoben, daraus, daß dabei noch nicht alle Elektronen der Hülle zum Präparatkopf gelangt sind. Die Konstanz der Werte von — 100 Volt aufwärts zeigt jedenfalls, daß auch an der Folie keine Elektronengeschwindigkeiten über 100 Volt auftreten.

Weitere Anhaltspunkte liefern die Messungen im homogenen Felde.

Tabelle 12.

Spannung an Gegenplatte	Auf P_1 Ag 0,0059 g/qcm „ P_2 Ag 0,0053 Methode a[1]) Aufladung der Platte P_1			Auf P_1 Al 0,00081 g/qcm „ P_2 Al 0,00081 Methode b Aufladung der Platte P_2		
Volt	Sk./Min.			Sk./Min.		
+12	+24,8	24,7		+61,8	62,0	
100	24,4	24,9		62,4	62,1	62,3
500	24,9	24,7	24,8	60,2	61,3	
1000	24,6			59,4	59,1	59,7
−12	−29,8	28,7	29,5	−41,0	40,9	40,8
100	29,2			41,2	41,6	40,8
500	28,2	29,3	29,4	41,4	40,7	41,3
1000	27,9			40,9	42,0	40,8

Ein merklicher Anstieg der Wirkung über 12 Volt ist nicht vorhanden, woraus wir schließen, daß jedenfalls *nicht*

1) Vgl. Tab. 9.

mehr als 1 v. H. aller vorkommenden Elektronen Geschwindigkeiten besitzen, deren Normalkomponenten 12 Volt merklich überschreiten. Als Grenzwert der Austrittsgeschwindigkeiten selbst kann hiernach in praktischer Hinsicht etwa 20 Volt angesehen werden. Unsere Versuche können also die Angaben des Hrn. Bumstead nicht bestätigen. Wir können andererseits auch seine Nebelbeobachtungen[1]) — da sie, wie aus Hrn. Wilsons[2]) Versuchen hervorgeht, durch Trägerdiffusion beeinträchtigt sein können — nicht als eine sichere Stütze seiner elektrischen Messungen ansehen.

Zu beachten bleibt noch die Tatsache, daß anstatt einer Zunahme der Aufladung mit wachsender Spannung sogar eine Abnahme auftreten kann. Wie man erkennt, erfolgt dies aber nur in den beiden sich entsprechenden Fällen positiver Spannung der Gegenplatte bei Methode *b* und negativer Spannung bei Methode *a*. Wir glauben, hierin eine Andeutung für die bei hohen Feldern sich fühlbarer machende Plattenbegrenzung zu sehen, die in diesem Sinne wirkt und bei größerem Plattenabstand auch schon im Bereich kleinerer Spannungen auftritt (vgl. IIBb).

III. Zusammenfassung und Folgerungen.

1. Die nach mehreren Methoden im äußersten Vakuum durchgeführte Untersuchung der aus den Metallen Aluminium, Silber und Gold durch α-Strahlen ausgelösten *Elektronenmengen* zeigt in erster Näherung Unabhängigkeit von der Natur des Metalls und von der α-Strahlrichtung insofern, als kein wesentlicher Unterschied zwischen rechtläufigen und rückläufigen Elektronen erkennbar ist. Die emittierte Elektronenmenge ist aber — in qualitativer Übereinstimmung mit der bisherigen Kenntnis beobachtet — abhängig von der Geschwindigkeit der α-Strahlen in ganz analoger Weise wie bei Gasen. Sie beträgt etwa 10 Elektronen pro α-Teilchen bei einer Geschwindigkeit der letzteren von $1{,}5 \times 10^9$ cm/sec und steigt bei der halben Geschwindigkeit auf etwa 20.

2. Die *Austrittsgeschwindigkeiten der Elektronen* werden sowohl im zentralen als im homogenen elektrischen Felde

1) H. A. Bumstead, Phys. Rev. 8. S. 715. 1916.
2) C. T. R. Wilson, Proc. Roy. Soc. A. 87. S. 277. 1912.

unter eingehender systematischer und kritischer Verfolgung der Zuverlässigkeit und Genauigkeitsgrenzen dieser Meßmethoden bestimmt, nachdem durch den Nachweis, daß der Elektronenaustritt keiner wesentlichen äußeren Beschleunigung bedarf, die prinzipielle Zulässigkeit der elektrischen Methoden festgestellt worden ist.

3. Die Messungen *im zentralen elektrischen Felde* liefern unter summarischer Zusammenfassung aller Emissionsrichtungen eine *Geschwindigkeitsverteilung*, welche mit derjenigen der Glühelektronen zwar große Ähnlichkeit hat, von ihr aber namentlich im späteren Verlauf im Sinne des bevorzugten Auftretens der größeren Geschwindigkeiten deutlich abweicht. Sie deckt sich dagegen innerhalb der Versuchsgenauigkeit vollkommen mit einer Maxwellschen Verteilung der linearen Austrittsgeschwindigkeiten.

4. Die nach drei verschiedenen Methoden vorgenommenen Messungen *im homogenen elektrischen Felde* liefern, ebenfalls mit Benutzung aller Emissionsrichtungen, eine *Verteilung der Normalkomponenten der Austrittsgeschwindigkeiten*, welche sich von derjenigen der Glühelektronen in geringem Maße wieder durch eine Bevorzugung der größeren Geschwindigkeiten unterscheidet, während sie wieder nahe vollständig einer Maxwellschen Verteilung der Lineargeschwindigkeiten entspricht.

5. Die *Transformation der Homogenfeldkurve in diejenige des Zentralfelds* führt zu so weitgehender Übereinstimmung mit der experimentellen Zentralfeldkurve, daß darin eine Sicherstellung nicht nur der unmittelbaren Versuchsergebnisse, sondern auch der Voraussetzungen zu erblicken ist, auf welchen deren Auswertung beruht. Diese sind: Unabhängigkeit der Geschwindigkeitsverteilung von der Emissionsrichtung und Richtungsverteilung nach dem Cosinusgesetz. Die erste Voraussetzung wird auch direkt gestützt durch den Nachweis der Identität der Geschwindigkeitsverteilung für rechtläufige und für rückläufige Elektronen.

6. Ebenso wie die Geschwindigkeitsverteilung erweist sich der *Absolutwert der Geschwindigkeiten* unabhängig nicht nur von der Natur des Metalls und der Emissionsrichtung, sondern auch von der Geschwindigkeit der erregenden α-Strahlung. Der wahrscheinlichste Wert liegt in der Nachbar-

schaft von 2 Volt. Ob die Anzahl der Elektronen mit größeren Geschwindigkeiten asymptotisch zu Null herabgeht, oder ob ein bestimmter Grenzwert der Geschwindigkeit vorhanden ist, kann nicht mit Sicherheit angegeben werden. In praktischer Hinsicht kann mit einer Grenze bei etwa 20 Volt gerechnet werden; höhere Geschwindigkeiten sind nicht mehr deutlich nachweisbar.

Aus der Gesamtheit dieses Erfahrungsmaterials ergibt sich, daß die Elektronenemission in den beiden in Vergleich gezogenen Erscheinungsgebieten der δ-Strahlung und der Glühwirkung zwar nach sehr ähnlichen, aber offenbar doch nicht identischen Gesetzen abläuft. Die gefundenen Abweichungen sind allerdings aus zwei Gründen vielleicht weniger erheblich, als es den Anschein hat. Zunächst scheinen auch die experimentellen Untersuchungen der Geschwindigkeitsverteilung der Glühelektronen Abweichungen von der theoretischen Kurve, die wir stets unseren Vergleichen zugrunde gelegt haben, zugunsten höherer Geschwindigkeiten anzuzeigen.[1]) Außerdem bleibt die theoretische Kurve bei den hohen Temperaturen, die zu den von uns beobachteten Elektronengeschwindigkeiten führen, schon infolge des Hinzukommens sekundärer Kathodenstrahlen nicht mehr streng bindend.

Es erscheint trotzdem bis auf weiteres nicht ausreichend gerechtfertigt, auf Grund gegenwärtiger Untersuchung beiden Erscheinungen einen völlig identischen Grundmechanismus zuzuschreiben[2]), zumal dies kaum in bis jetzt ersichtlicher Weise den Einblick in diesen Mechanismus erleichtern würde.

---

1) W. Schottky, Ann. d. Phys. 44. S. 1011. 1914; H. F. Mayer, Diss. Heidelberg 1920 und Ann. d. Phys. 64. S. 451. 1921.

2) Ein von Hrn. P. L. Kapitza (Phil. Mag. 45. S. 989. 1923) unternommener theoretischer Versuch, unter diesem Gesichtspunkt die δ-Strahlen als Glühelektronen zu deuten und ihre Menge durch die Richardsonsche Formel auszudrücken, ist mir erst nach Abschluß der vorliegenden Arbeit bekannt geworden. Da er den Fall als reines Wärmeleitungsproblem behandelt, wird die emittierte Elektronenmenge nicht nur von den beiden Richardsonschen Konstanten, sondern auch von den thermischen Konstanten des emittierenden Materials abhängig. Es ist kaum anzunehmen, daß diese auf den zweifellos diskreten Charakter der Erscheinung nicht eingehende Art der Behandlung des Problems treffend ist.

Durch die auffallende Übereinstimmung unserer Ergebnisse mit einer Maxwellschen Verteilung[1]) der linearen Austrittsgeschwindigkeiten, die vielleicht mehr als formaler Art ist, wird offenbar eine besondere Gesetzmäßigkeit der δ-Strahlemission angedeutet. Wir erwarten einen tieferen Einblick von der Untersuchung der sekundären Kathodenstrahlung.

Zum Schlusse habe ich mit aufrichtigem Danke der besonderen Unterstützung dieser Arbeit seitens des Kaiser Wilhelm-Instituts für Physik und der freundlichen Überlassung der Hilfsmittel des Physikalischen Instituts durch Hrn. Geheimrat Lenard zu gedenken.

1) Wenn schon früher Hr. Hauser an einigen Stellen seiner angeführten Arbeiten behauptet, daß „die Geschwindigkeitsverteilung der von einer polonisierten Elektrode ausgehenden δ-Strahlen ähnlich einer Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilungskurve" sei, so muß demgegenüber bemerkt werden, daß nirgends in diesen Arbeiten weder ein ausreichender experimenteller Beleg für diese Behauptung noch ein Anzeichen ausreichender theoretischer Einsicht, wie sie in unseren Gleichungen zum Ausdruck kommt, zu finden ist, und außerdem bleibt es unklar, was der Verf. unter seiner Aussage überhaupt streng versteht.

Heidelberg, Radiologisches Institut und Theoretisch-Physikalischer Apparat.

(Eingegangen 1. Juli 1924.)

2. *Über die Kolbenbewegung der Druckwage; von L. Holborn.*

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

In zwei Abhandlungen untersucht Hr. Michels[1]) die Genauigkeit und die Empfindlichkeit einer Druckwage von Schäffer & Budenberg. Er hat den Kolben der Wage nachträglich mit einer Vorrichtung versehen, wodurch er mittels eines Motors in Rotation versetzt werden kann. Ebenso wie bei dem ursprünglich von Hand bewegten Kolben ist die Geschwindigkeit dieser Rotation nicht konstant, da die Verbindung zwischen Motor und Kolben nach einer gewissen Zeit gelöst wird, so daß sich dieser mit abnehmender Geschwindigkeit frei bewegt. Auf diese Bewegung wendet Hr. Michels die Sommerfeldsche Theorie über die Drehung geschmierter Zapfen in horizontalen Lagern an und teilt außerdem Messungen des elektrischen Widerstandes der Ölschicht zwischen Kolben und Zylinder der Druckwage mit, welche dartun sollen, wie sich der Zusammenhang dieser Schicht mit der Geschwindigkeit ändert. Ist diese gering, so wird ein kleiner Widerstand beobachtet, woraus auf trockene Reibung geschlossen wird, während von einer gewissen Geschwindigkeit, dem „kritischen Wert“ an, ein großer Widerstand auftritt, der als nasse Reibung, d. h. als vollständige Benetzung des Kolbens mit Öl gedeutet wird. Ich lasse die Bündigkeit dieser Beweisführung dahingestellt und möchte mich nur gegen die folgenden Stellen wenden, wo über den Unterschied zwischen einer drehenden Bewegung des Kolbens und einer hin- und hergehenden, die zum Unterschied gegen die stets in derselben Richtung erfolgende als „schüttelnde“ bezeichnet werden möge, folgendes gesagt wird:

1) A. Michels, Ann. d. Phys. 72. S. 285. 1923 u. 73. S. 577. 1924.

„Die besten Resultate erhält man, wenn man den Kolben in Drehung versetzt, wenngleich Holborn einer hin- und hergehenden Bewegung den Vorzug zu geben scheint..... Im Zusammenhang mit den in obenstehender Mitteilung veröffentlichten Ergebnissen glaube ich dann auch die Ansicht von von Holborn bestreiten zu müssen."

Zunächst möchte ich feststellen, daß das Schütteln des Kolbens, das Hr. Michel gar nicht versucht hat, das älteste Verfahren ist. Amagat[1]), dessen Arbeiten den Nutzen des freien Kolbens in das hellste Licht gesetzt haben, benutzte es ausschließlich und führte es von Hand aus. Die Anwendung des Kolbenschüttelns ist auch heute keineswegs auf die Reichsanstalt beschränkt, sondern wird auch anderswo benutzt. Ich verweise z. B. auf die Arbeit von Bridgman[2]) über die Messung sehr hoher Drucke. Die erste Druckwage, welche die Firma Schäffer & Budenberg nach den Angaben und auf die Bestellung der Reichsanstalt 1899 herstellte, besaß nach Art des Amagatschen Instruments eine von Hand in Gang zu setzende Schüttelvorrichtung. Als diese später durch einen Motor bewegt werden sollte, war es schon durch die vorhandene Konstruktion geboten, diese Art der Bewegung beizubehalten, um so mehr, als die Geschwindigkeit des Schüttelns bei dieser Einrichtung, wo der Einfachheit halber die Verbindung zwischen Motor und Kolben ständig erhalten blieb und der Kolben stundenlang während der Beobachtungen ununterbrochen bewegt wurde, ohne Einfluß auf die Druckmessung war.

Spätere Versuche mit einer zweiten Druckwage zeigten, daß dieser Vorteil bei einer drehenden Bewegung des Kolbens nicht erhalten blieb. Wir haben diese Erscheinung auf den Einfluß des Mitnehmers geschoben, der ständig den Kolben berührte und der diesem leicht eine geringe vertikale Kraftkomponente mitteilen könnte. Der Gedanke, die Bewegung bei jeder Beobachtung auszuschalten, ist uns nicht gekommen, und wir sind bei dem Schüttelverfahren geblieben. Aus den Beobachtungen des Hrn. Michels muß man entnehmen, daß

1) E. H. Amagat, Ann. de Phys. et de Chim. **29**. S. 68. 1893.
2) P. W. Bridgman, Proc. Amer. Acad. **44**. S. 206. 1909.

der rotierende Kolben von der Geschwindigkeit auch dann abhängig ist, wenn er von dem Mitnehmer losgelöst wird.

In diesem Zusammenhang möchte ich noch auf einen andern Unterschied zwischen unserer Wage und der des Hrn. Michels hinweisen. Bei dieser drehen sich die Gewichte zusammen mit dem Kolben. Dies ist notwendig, wenn der von der Hand oder vom Motor losgelöste Kolben noch eine Zeitlang weiter rotieren soll. Denn andernfalls besitzt das System nicht die nötige Trägheit. Bei unserer Wage können die Gewichte in Ruhe bleiben, was dadurch erreicht wurde, daß man in die Tragstange ein Kugelgelenk einfügte. Durch diese Maßnahme sind auch die Betriebsbereitschaft und die Genauigkeit der Wage verbessert worden.

Endlich geht Hr. Michels noch auf meine Eichungsmethode ein und meint, daß dabei trotz des Schüttelns des Kolbens keine Schwierigkeiten auftreten; „handelt es sich aber um eine ganz allmähliche Belastungsvermehrung, und tritt dabei plötzlich eine Erscheinung, z. B. elektrischer Kontakt, auf, dann wird ein solches stoßweises Arbeiten sicher fehlerhafte Resultate liefern". Nun sehe ich keinen großen Unterschied zwischen der Eichungsmethode des Hrn. Michels und der meinigen, und das Beobachtungsverfahren der Druckwage, bei dem es nicht auf den Stand, sondern auf die Bewegung oder Ruhe des Kolbens in seiner Auf- und Abwärtsbewegung ankommt, erfordert für eine genaue Messung die Konstanz oder wenigstens eine sehr langsame Änderung des Druckes, einerlei ob der Kolben rotiert oder geschüttelt wird. Träte bei der zweiten Bewegungsart des Kolbens, wie Hr. Michels annimmt, trockene Reibung ein, so müßten sich doch die Wirkungen davon an dem Kolben oder an der Zylinderwand bemerklich machen und eine Änderung des wirksamen Querschnittes hervorrufen. Hiervon zeigten sich jedoch nach jahrzehntelangem Gebrauch unserer Wage keinerlei Anzeichen.

(Eingegangen 14. Juli 1924.)

3. *Die Messung elektrischer Spannungen vom Motorluftfahrzeug aus;* *von A. Wigand und T. Schlomka.*

Inhalt: Ziel der Arbeit. — I. Methode zur Messung elektrischer Spannungen vom Motorluftfahrzeug aus. 1. Allgemeines. 2. Elektrometer. 3. Kollektoren. 4. Starrbefestigung der Kollektoren am Flugzeug. — II. Untersuchungen über die Selbstaufladung von Flugzeugmotoren. 1. Allgemeines. 2. Versuche von Dieckmann und Linke. 3. Versuche von Fuhrmann. 4. Eigene Versuche über die Selbstaufladung und ihre Ausgleichung. — Ergebnis der Arbeit.

Ziel der Arbeit.

Ziel der Arbeit ist, das Flugzeug der Messung des luftelektrischen Spannungsgefälles dienstbar zu machen und dabei zugleich die Frage der elektrischen Selbstaufladung von Flugzeugen und ihrer Beseitigung zu klären.

Das Flugzeug bietet für luftelektrische Messungen dem Freiballon gegenüber wesentliche Vorteile[1]). Man ist bei ihm nicht von der Windrichtung abhängig und kann in jeder Höhe die zu einer Messung nötige Zeit verweilen, während der Ballon nur in Stabilitätsschichten längere Zeit schwimmt. Diese Schichten zeichnen sich aber durch besondere Temperaturverhältnisse aus, und in anderen Schichten kann der Ballon nur durch Ballastopfer gehalten werden, wodurch er sich jedoch elektrisch auflädt.

Für das Flugzeug bestehen diese Schwierigkeiten nicht. Man kann mit ihm in Stufen beliebiger Höhendifferenz Messungen anstellen oder gar durch einen gleichmäßigen Aufstieg kontinuierliche Werte bis zur Gipfelhöhe erhalten. Dazu sind aber Momentan-Methoden erforderlich, und diese lassen sich im Flugzeug leichter ausbilden als im Freiballon. Man ist so direkt zur Verwendung des Flugzeuges genötigt, wenn man es

1) A. Wigand, Die Naturwissenschaften 7. S. 487. 1919; Physik. Zeitschr. 22. S. 38. 1921; Zeitschr. f. Flugtechnik u. Motorluftschiffahrt 4. Beiheft, S. 53, 1921.

auf die Erforschung der Feinstruktur der luftelektrischen Verhältnisse in der freien Atmosphäre absieht.

Die im Flugzeug gewonnenen Methoden und Ergebnisse lassen sich leicht auf das *Luftschiff* übertragen und können zu dessen *Betriebssicherung* Verwendung finden.[1]) Durch laufende Kontrolle der Spannung vom Luftfahrzeug aus kann man sich über das Auftreten hoher Spannungsunterschiede, die zu Funkenentladungen Anlaß geben könnten, unterrichten und deren Beseitigung durch einen geeigneten Ausgleicher vornehmen. Oder man bildet nach einem Vorschlag von Ebert[2]) den Spannungsanzeiger so aus, daß er beim Auftreten gefährlicher Spannungen selbsttätig einen Ausgleicher einschaltet. Außerdem wird mit dem Spannungsanzeiger der Luftschiffführer bei Gewitterlage zur Auswahl elektrisch und damit auch dynamisch unbedenklicher Luftschichten befähigt durch Änderung von Höhenlage und Kurs, was besonders im Weitluftverkehr bei unvollständiger, meteorologischer Beratung von Wert ist.

Im folgenden gehen wir zunächst auf das allgemeine Meßverfahren ein und beschreiben die Konstruktion, Befestigung und Wirkung der bei den Untersuchungen verwendeten Instrumente sowie ihre Erprobung im Laboratorium und im Fluge. Im zweiten Teile besprechen wir die bisher unternommenen Versuche über elektrische Selbstaufladung von isolierten Explosionsmotoren am Stand und bringen sodann unsere eigenen Untersuchungen über die Aufladung von Flugzeugmotoren beim Fluge und ihre Beseitigung.

I. Methode zur Messung elektrischer Spannungen vom Motorluftfahrzeug aus.

1. Allgemeines.

Das Prinzip der Messung des Spannungsabfalls in der nächsten Umgebung eines Flugzeugs ist das gleiche wie beim Freiballon: Hier läßt man zwei Sonden (Kollektoren), gut vom Ballon und voneinander isoliert, vom Korbe herab und mißt ihre gegenseitige Spannungsdifferenz mit einem im Korbe

1) Vgl. mit Bezug auf die hier zu beschreibenden Anordnungen das Ergebnis des Wettbewerbs zur Hebung der Sicherheit auf Verkehrsluftfahrten, Zeitschr. f. Flugtechnik u. Motorluftschiffahrt **12**. S. 264. 1921.

2) H. Ebert, Über Luftelektrizität. Denkschr. d. 1. internat. Luftschiffahrtsausstellung zu Frankfurt a. M. 1909, Bd. I.

befindlichen Elektrometer; oder man benutzt den Ballon selber als den einen Bezugskörper (wobei man ihn zweckmäßigerweise noch mit einem an bestimmter Stelle anzubringenden Zusatzausgleicher versieht) und stellt die Spannungsdifferenz zwischen Ballon und einem nach unten ausgelassenen oder seitlichen Kollektor fest[1]).

Bei unsern Flugzeugmessungen haben wir uns von vornherein auf dieses „Einkollektorverfahren" beschränkt, da schon ein sachgemäßes Anbringen *eines* Kollektors im Flugzeug umständlich genug ist. Das Zweikollektorverfahren würde für die zunächst zu klärende Frage der Flugzeugeigenladung eine unnötige Erschwerung bedeuten.

Es wurde bei den ersten vier Flügen ein Kollektor während des Fluges an einem leitenden Draht vom Flugzeug etwa 5 m frei herabgelassen und der Spannungsunterschied zwischen Kollektor und Flugzeug an einem im Beobachterraum befindlichen Wulfschen Zwei-Fadenelektrometer gemessen. Dieses Verfahren bewährte sich jedoch nicht. Es wurde deshalb bei den darauf folgenden Flügen der Kollektor vor dem Start an einer am Flugzeugrumpf befestigten und nach vorne und hinten genügend verspannten Stahlrohrstange etwa 1 m höher als der Auspuff starr angebracht (Abschnitt I 4).

Das Flugzeug selber nimmt, *wenn es keine Eigenladung besitzt*, eine bestimmte Spannung an, die wegen der Leitfähigkeit der Auspuffgase derjenigen Niveaufläche entspricht, die im ungestörten elektrostatischen Erdfelde durch den Auspuff geht.

Befindet sich, wie es bei unseren Versuchen der Fall war, der Auspuff über der oberen Tragfläche, so ist das Gebiet oberhalb des Auspuffs nur wenig gestört; und ein mittels der Starrbefestigung 1 m hoch in dieses Gebiet gebrachter Kollektor müßte bei einem von oben nach unten gerichteten, ungestörten natürlichen Spannungsgefälle vom 100 Volt/Meter eine um rund 100 Volt höhere Spannung annehmen als das Flugzeug.

Unterhalb des Flugzeuges ist das Feld beträchtlich deformiert, und der zwischen dem Flugzeug und einem nach unten ausgelassenen Kollektor gemessene Spannungsunterschied muß mit einem Reduktionsfaktor multipliziert werden, damit man

1) E. Everling, Verh. d. D. Physik. Ges. **16**. S. 240. 1914; E. Everling u. A. Wigand, Ann. d. Phys. **66**. S. 261. 1921.

das wahre Spannungsgefälle erhält. Die Bestimmung dieses Reduktionsfaktors geschieht durch Modellmessungen, wie sie von Müller[1]) zu diesem Zwecke schon vorgenommen worden sind.

Gleich bei den ersten Messungen zeigte sich eine Abhängigkeit des Spannungsunterschiedes Kollektor—Flugzeug von der Umdrehungszahl des Motors, ein Zeichen dafür, daß das Flugzeug eine Eigenladung annahm, deren Größe sich mit der Drehzahl änderte.

Eine Eigenladung ändert das Feld in der Umgebung des Flugzeuges. Bei geringer positiver Ladung tritt in einem von oben nach unten gerichteten Felde eine sonst oberhalb des Flugzeuges verlaufende Niveaufläche in das Flugzeug ein, und man hat über dem Flugzeug eine Auflockerung der Niveauflächen, unter ihm eine Anhäufung derselben. Überschreitet aber die positive Eigenladung einen bestimmten Wert, so bildet sich unmittelbar über dem Flugzeug ein Gebiet umgekehrten Spannungsgefälles aus; oberhalb dieses Gebietes herrscht dann wieder die normale Richtung des natürlichen Gefälles, jedoch mit geschwächtem Gradienten. Unterhalb des Flugzeuges ist auch bei dieser hohen Eigenladung die Feldrichtung die des ungestörten Feldes mit verstärktem Gradienten.[2])

2. Elektrometer.

Als Spannungsmesser fanden Wulfsche Zweifadenelektrometer mit stärkerer Fadenspannung als sonst üblich (Empfindlichkeit 5 Volt je Skalenteil) Verwendung. Bei den ersten Flügen in einer Sablatnig-Limousine wurde das Elektrometer vom Beobachter mit der Hand gehalten, bei den andern Aufstiegen dicht über dem Rumpf zwischen Beobachter und Flugzeugführer angebracht. Um die Motorerschütterungen nicht auf die Elektrometerfäden zu übertragen, wurde das Instrument anfangs an straff gespannten Federn befestigt, und, da auch hierbei die Schwingungen nicht genügend gedämpft waren, schließlich

1) W. Müller, Ann. d. Phys. **63**. S. 585. 1920.

2) Man vergleiche hierzu Tafel IV von Maxwells Treatise, wo die Störung eines homogenen Feldes durch eine geladene Kugel dargestellt ist, und die Figg. 12—14 der zitierten Müllerschen Arbeit, welche die gestörte Feldgestaltung in der Umgebung des Korbes eines verschieden stark elektrisch geladenen Ballons zeigen.

auf ein Gummi-Luftkissen gesetzt, das auf einem im Beobachterraume angebrachten Brett ruhte (vgl. Fig. 4).

Trotzdem schwangen die Fäden noch. Die hierdurch bewirkte Verbreiterung eines Fadens betrug 1—2 Skalenteile, ging mitunter aber auch bis auf 10 Skalenteile. Die früher verwandten platinbestäubten Quarzfäden sind solchen dauernden Beanspruchungen nicht gewachsen und werden durch Verlust ihrer leitenden Platinschicht allmählich unbrauchbar, so daß nur Platinfäden in Frage kommen.

Der normale Meßbereich der beiden zur Verfügung stehenden Elektrometer (160 Skalenteile = 600 und 800 Volt) reichte bei den meisten Versuchen nicht aus. Eine Erweiterung durch das Elektrometerwehr von Dieckmann[1]) oder den Wulfschen Influenzaufsatz[2]) hätte das Instrument zu unhandlich gemacht. Es wurde deshalb vor dem Start oder im Fluge der rechte Elektrometerfaden auf das rechte Ende der Skala eingestellt, wobei das Elektrometer durch gleichzeitiges Berühren von Ladesonde und Gehäuse entladen war, und bei den Beobachtungen nur der Stand des linken Fadens abgelesen. So konnten Spannungsunterschiede von 1200 und 1600 Volt gemessen werden.

Da die Schwankungen des Leitungsdrahtes die Elektrometersonde stark beanspruchten und infolgedessen die Bernsteinisolation beschädigten, wurde die Sonde in einen Hartgummiisolator gesteckt, der genau in die Öffnung des Elektrometerdeckels paßte und so die Beanspruchungen aufnahm.

Das Gehäuse des Elektrometers war bei den Messungen durch einen Draht mit dem Motor oder anderen Flugzeugteilen leitend verbunden.

3. Kollektoren.

a) Allgemeines.

Aufgabe eines Kollektors ist schnelle Beseitigung eines Spannungsunterschieds zwischen einem mit dem Kollektor leitend verbundenen System und der Luft am Orte des Kollektors, so daß dieser nach seiner Einstellung die Spannung des betreffenden Luftpunktes (oder eines in der Nähe gelegenen

1) M. Dieckmann, Physik. Zeitschr. **13**. S. 108. 1912.
2) Th. Wulf, Physik. Zeitschr. **11**. S. 1090. 1910.

Referenzpunktes) annimmt. Die Kollektoren (auch Potentialausgleicher, Sonden, Elektroden genannt) wirken entweder dadurch, daß sich geladene Teilchen von ihrer Oberfläche loslösen, bis die durch das umgebende Feld auf ihnen influenzierte Ladungsdichte Null geworden ist, oder dadurch, daß sie die Ionisation der umgebenden Luft vergrößern; unter der Wirkung des Feldes zwischen einem solchen Kollektor und der Umgebung wandern dann die Ionen heran und bringen den Kollektor auf das Potential seines Referenzpunktes. Beide Arten von Kollektoren können entweder als *Meßsonde* zur Feststellung der Größe und Richtung eines gegebenen Feldes Verwendung finden und sollen im folgenden dann einfach als „Kollektoren" bezeichnet werden. Oder man benutzt ihre *Ausgleichswirkung* zur Beseitigung der auf einem System vorhandenen elektrischen Ladung; in dieser Eigenschaft sollen sie „Ausgleicher" heißen.

Als kennzeichnend für die Güte eines Kollektors wird zunächst seine *Halbwertzeit* angesehen, d. h. die Zeit, die bis zur Beseitigung der Hälfte des anfänglichen Spannungsunterschiedes verstreicht. Die Bestimmung dieser Größe fällt aber bei der meist schnellen Wirksamkeit der von uns benutzten Kollektoren und den Beobachtungsschwierigkeiten im Fluge zu ungenau aus. Wir geben deshalb stets die *Ladezeit* an und verstehen darunter die Zeit bis zur Ausgleichung der anfänglichen Spannungsdifferenz auf 5 Proz., d. h. bis zur praktischen Erreichung des Endwertes der Spannung. Diese 5 Proz. Fehler der Spannungsablesung bewirken für die Ladezeit eine Ungenauigkeit von etwa 20 Proz. Weitere 5 Proz. Fehler kommen auf die Bestimmung der wenige Sekunden betragenden Zeit, so daß die Genauigkeit der Ladezeit etwa 25 Proz. wird.

Die Bestimmung der Ladezeit geschieht so: Man merkt sich den Spannungs-Endwert, den das Elektrometer nach längerer Kollektorwirkung anzeigt, entlädt und stellt dann sofort die Zeit bis zur Erreichung desselben Wertes mit der $^1/_5$ Sekunden-Stoppuhr fest.

Bei Verwendung eines Kollektors zu Ausgleichszwecken ist zu beachten, daß sich seine Ladezeit mit einer Veränderung der Kapazität des mit ihm leitend verbundenen Systems ändert, ohne daß jedoch hierdurch der Ausgleichsvorgang selbst geändert würde. Die Lade- oder Halbwertzeit ist daher nur ein *relatives* Maß für die Wirksamkeit verschiedener Kollektoren oder

Ausgleicher bei ungeänderter Versuchsanordnung. Das *Absolutmaß*, unabhängig von der Kapazität, ist vielmehr die *Entladestromstärke pro Volt Spannungsdifferenz*. Wir nennen diese pro Volt und Sekunde vom Kollektor weggeschaffte Elektrizitätsmenge seinen *Leitwert* λ. Zur Ermittlung des Leitwerts[1]) lädt man eine mit einem Elektrometer verbundene Kapazität C auf ein Potential V und entlädt sie mittels des zu untersuchenden Kollektors, der sich in einem Raume von Potential V_0 befindet. Aus der zeitlichen Änderung der Spannung erhält man dann die Intensität des Entladungsstromes: $J = -C \cdot \frac{dV}{dt}$.

Dieses J ist nun der Spannungsdifferenz $(V - V_0)$ proportional. Man erhält also als Entladestromstärke pro Volt Spannungsdifferenz oder Leitwert: $\lambda = \frac{C}{V_0 - V} \cdot \frac{dV}{dt}$.

Ebenso kennzeichnend und vielleicht noch anschaulicher ist der reziproke Wert von λ, der *„scheinbare Widerstand"* des Kollektors.

Von den am Erdboden und im Freiballon bisher verwendeten Kollektoren (Wasser-, Flammen-, Lunten-, radioaktiven, Spitzen-, lichtelektrischen und mechanischen [Influenz-]Kollektoren) scheiden die *Spitzenkollektoren* als zu unwirksam von vornherein aus, und auch die *lichtelektrischen Sonden* kommen, wenn sie auch gelegentlich mit Erfolg im Freiballon benutzt worden sind[2]), ihrer großen Ladezeit wegen[3]) nicht in Frage. *Flammen* werden bei den vorkommenden Windgeschwindigkeiten ausgeblasen. *Lunten* haben sich im allgemeinen auch nicht als brauchbar erwiesen; doch lag die Vermutung nahe, daß sie bei der großen Ventilation im Flugzeug besser wirken würden. Dahingehende Versuche, die wir im künstlichen Winde anstellten (siehe den folgenden Abschnitt), entsprachen jedoch nicht den Erwartungen, und so mußten denn die bisher auch sonst meistens benutzten *radioaktiven* und *Wassertropf-* oder *Zerstäuber-Kollektoren* den Flugzeugmessungen angepaßt werden, was auch nach längeren Versuchen gelang.

---

1) E. v. Schweidler, Wien. Akad. Ber. (IIa) 107. S. 226. 1898.
2) H. Ebert, Gerlands Beiträge zur Geophysik 6. S. 78. 1903.
3) H. Dember, Leipziger Akad.-Ber. mathem. phys. Klasse, 1910. S. 218.

Einen *mechanischen Kollektor*, wie er neuerdings auf dem Schiffe bei den *Carnegie*-Fahrten[1]) benutzt worden ist, haben wir im Flugzeug noch nicht ausprobiert. Doch dürfte er, besonders in der schon von Palmieri[2]) angegebenen Form als rotierender Kollektor[3]) („elektroatmosphärische Maschine") sich auch im Flugzeug benutzen lassen, zumal hier der Fahrtwind den Rotationsmechanismus entbehrlich macht und man die gewünschte Umdrehungszahl durch geeignete Blattstellung des als Luftschraube auszubildenden rotierenden Armes erreichen kann.

b) Luntenversuche.

Schon 1788 ersetzte Volta die bis dahin verwendeten Spitzen durch brennende oder glimmende Körper, wie Kerzen oder Schwefelfäden, und Le Cadet hat bei mehreren Freiballonfahrten als Kollektoren Lunten benutzt, die er aus in Bleinitrat getränktem Fließpapier herstellte.

Doch haben die späteren Untersuchungen eine ziemlich lange Ladezeit für dergleichen Lunten ergeben.[4]) Auch zeigten sie eine Eigenladung von mehreren Volt.[5])

Über das Verhalten der Lunten bei hohen Windgeschwindigkeiten liegen jedoch bisher noch keine Versuche vor. Wir haben deshalb Filtrierpapier mit den verschiedensten Nitraten getränkt, nach dem Trocknen das Papier zu etwa 10 cm langen und $1^1/_2$ cm dicken Rollen gewickelt und diese mit Kupferdraht umwunden, der zugleich als Zuleitungsdraht zum Elektrometer diente. Die so hergestellten Lunten wurden von 2 Isolatoren dicht vor der Mündung eines Ventilators gehalten und nach dem Anzünden einem Wind bis zu 50 m/sec Geschwindigkeit (gemessen durch den Staudruck) ausgesetzt. An dem mit ihnen verbundenen Elektrometer ließ sich die Selbstaufladung während des Glühens verfolgen. Mit einem Wannerschen Pyrometer konnte die Temperatur der glühenden Stelle gemessen werden. Das Ergebnis der Versuche war, daß ohne Vorhandensein einer Anfangsladung oder eines

1) W. F. G. Swann, Terr. Magn. and Atm. Electr. 1914. S. 182.
2) Palmieri, Die atmosph. Elektr., Wien 1884. S. 27.
3) Le Cadet, Etude du champ électr. de l'atmosphère. Paris 1898. S. 44.
4) V. Conrad, Wien. Akad.-Ber. (IIa) 111. S. 339. 1902.
5) F. Linke, Dissert. Berlin 1901. S. 25.

äußeren elektrischen Feldes die Lunten sich selbst aufladen, und daß ihre Eigenladung mit der Windgeschwindigkeit zunimmt. Lunten sind daher bei großen Windgeschwindigkeiten als Kollektoren vollkommen unbrauchbar.

Als Beispiel greifen wir folgenden Versuch heraus: Eine angezündete Aluminiumnitrat-Lunte erzeugte

bei einer Windgeschwindigkeit von	37	43	46	49 m/sec
eine Aufladung des Systems Lunte-Elektrometer auf	70	90	92	120—170 Volt.

Alle untersuchten Nitrate (Strontium-, Quecksilber-, Barium-, Kalium-, Natrium-, Lithium-, Nickel-, Silber-, Blei- und Carbonatotetraminocobalto-Nitrat) zeigten solche (positiven) Aufladungen, die sich leicht aus der verschiedenen Beweglichkeit der beim Glühen gebildeten Ionen erklären lassen. Die glühenden Stellen der Lunten hatten Temperaturen von 1100°—1350°.

c) Radioaktive Kollektoren.

Der zu den beiden ersten Flügen benutzte radioaktive Kollektor Nr. I war dem bei früheren Ionisationsmessungen im Flugzeuge von uns[1]) verwendeten Ausgleicher nachgebildet. Er bestand aus einem zylindrischen Vorderteil, hatte oben zur Stabilisierung zwei horizontale Flossen und lief nach hinten aus in einen aktivierten Schwanz, ein als Leitflosse vertikal gestelltes Platinblech von 6,5 × 3 cm mit elektrolytisch niedergeschlagenem RaF. Über dem Schwerpunkt dieses Kollektors war eine Drahtlitze befestigt, die zum Elektrometer führte. Ein Hartgummi-Isolator am Tragflächenstiel der bei diesen Versuchen benutzten Sablatnig-Limousine und ein zweiter Isolator im offenen Kabinenfenster verhinderten eine Berührung des Leitungsdrahtes mit irgendeinem Flugzeugteil.

Der Kollektor wurde vor dem Start bis dicht an den Tragflächenisolator gezogen und während des Fluges vom Beobachter durch Auslassen des Leitungsdrahtes hinuntergelassen. Der Draht nahm infolge seines Luftwiderstandes und des Gewichtes des Kollektors die schon aus der drahtlosen Telegraphie im

1) A. Wigand u. H. Koppe, Mitt. d. Naturf. Ges. zu Halle. 6. S. 3. 1921.

Flugzeug[1]) bekannte, nach hinten durchbogene Form an; der Kollektor selber machte dieselben Schwankungen wie die Antenneneier[1]) und änderte seinen etwa 4 m betragenden Höhenabstand vom Flugzeug um mehrere Dezimeter bei kleinen Geschwindigkeits- und Höhenschwankungen des Flugzeuges. Auch die Beschwerung des Kollektors durch Anbringen von einigen Bleiplatten unterhalb des Zylinders verhinderte

Wulfelektrometer, Isolatoren und radioaktiver Flugzeugkollektor Nr. II (Laboratoriumsaufstellung).

Fig. 1.

diese Höhen- und Seitenschwankungen nicht. Da auch die Ladezeit des Kollektors sehr groß war (etwa 1 min), so wurde durch eine Neukonstruktion ein im Fluge ruhiger stehender radioaktiver Kollektor mit kürzerer Ladezeit zu erzielen versucht.

Dieser neue Kollektor (Nr. II) erhielt Stromlinienform, um bei großem Gewicht einen möglichst geringen Luftwiderstand zu erzielen (Fig. 1). In den 16 cm langen Zinkgußkörper von

1) R. Baldus u. R. Hase, Jahrb. f. drahtl. Tel. 15. S. 359. Fig. 2. 1920; E. Niemann, Funkentelegraphie für Flugzeuge. Berlin 1921. S. 46ff.

2,8 cm Durchmesser waren hinten vier mit RaF aktivierte Kupferflossen (je 3 × 3,6 cm groß) eingesetzt, die gleichzeitig als Stabilisierungsflächen dienten. Der durch den Schwerpunkt des Zinkkörpers gehende Aufhängedraht aus Bronzelitze wurde wieder über zwei Hartgummi-Isolatoren an den Hinterkanten der linken Tragflächen eines Sablatnig-Doppeldeckers zum Elektrometer geführt.

Infolge der günstigeren Widerstandsform dieses Kollektors bog sich der Aufhängedraht nicht ganz so weit zurück wie bei dem vorigen Kollektor; auch stand dieser Kollektor ruhiger im Fluge, zeigte aber immerhin noch merkliche Höhen und Seitenschwankungen. Seine Wirksamkeit war auch nicht viel besser als die des ersten Kollektors; die Ladezeit betrug 40—50 sec.

Es lag die Vermutung nahe, daß diese schlechte Wirkung der beiden Kollektoren durch die Lage der aktivierten Flächen am Ende der Kollektoren bedingt war. Der Fahrtwind bläst die durch die α-Strahlen leitend gemachte Luft sofort hinten weg, und es kann daher ein Ausgleich der Spannung zwischen Kollektor und umgebender Luft nur am äußersten Ende des Kollektores erfolgen.

Zur Prüfung dieser Vermutung wurde zunächst ein kreisförmiges, mit RaF aktiviertes Platinblech von $1^1/_2$ cm Durchmesser aufgeladen und einem schwachen künstlichen Luftstrom im Laboratorium ausgesetzt. Dabei stellten wir die Zeit für den Abfall der Spannung auf $^1/_5$ des Anfangswertes bei verschiedenen, durch den Staudruck gemessenen Windgeschwindigkeiten fest. Es ergab sich, wie schon von früher her bekannt, eine beträchtliche Abnahme der Entladungswirkung mit der Windgeschwindigkeit:

Windgeschwindigkeit in m/sec . .	0	0,9	1,5	3	0
Zeit gleichen Spannungsabfalls in sec	18	23	28	37	19

Entgegen der Annahme von Linke[1]) nähert sich die Ausgleichswirkung auch bei höheren Windgeschwindigkeiten nicht einem Grenzwerte, sondern nimmt auch dann noch immer mehr ab, wie nachstehender Versuch zeigt, bei dem

1) F. Linke, Physik. Zeitschr. 4. S. 661. 1903.

dasselbe Platinblech einem stärkeren Luftstrom ausgesetzt war, zu dessen Stärkemessung eine Bruhnsche Düse diente. Beobachtet wurde hierbei die Zeit des Spannungsabfalls auf $^1/_3$ des Anfangswertes.

Windgeschwindigkeit in m/sec . .	0	30	35	40	45	0
Zeit gleichen Spannungsabfalls in sec	11,8	112	116	130	136	11,6

Diese Ergebnisse wurden auch bei Versuchen mit dem Kollektor Nr. II bestätigt (vgl. folgende Tabelle, a). Zugleich zeigte sich, daß die Ausgleichswirkung besser war, wenn man den Kollektor umkehrte (b), so daß der aktivierte Teil zuerst vom Winde bestrichen wurde. Die ionisierte Luft kann dann auf einer längeren Strecke beim Vorbeistreichen an den Metallteilen des Kollektors einen Spannungsausgleich bewirken.

Windgeschwindigkeit in m/sec . .	0	15	20	23	26	0
Zeit gleichen Spann.-Abfalls in sec:						
a) aktivierter Teil am Ende des Kollektors	41	122	172	184	210	42
b) aktivierter Teil am Anfang des Kollektors	36	64	77	84	95	40
c) wie b), jedoch mit vorgehaltener Schale	38	57	60	59	62	40

Selbst wenn es gelänge, durch stärkere Aktivierung die Wirksamkeit erheblich zu steigern, so würde doch die starke Abhängigkeit der Wirkung von der Ventilation eine Verwendung von radioaktiven Kollektoren in Motorluftfahrzeugen ausschließen, wenn man es auf die Messung zeitlich nicht konstanter Spannungen absieht. Die folgende Überlegung führt jedoch, ohne daß man zur Verwendung extrem starker radioaktiver Präparate gezwungen wäre, zur Konstruktion eines radioaktiven Kollektors von genügend kurzer Ladezeit und praktisch ausreichender Konstanz bei allen in Betracht kommenden Luftgeschwindigkeiten.

Der Strömungszustand hinter einem Hindernis von geeigneter Form kann infolge der Wirbelbildung so gestaltet werden, daß die Belüftung eines in die Wirbelluft gebrachten Körpers oberhalb einer gewissen Geschwindigkeitsgrenze nur wenig von der Luftgeschwindigkeit abhängt. Diese Erfahrung

wurde bereits früher bei der Belüftung des Thermometers eines Flugzeug-Meteorographen[1]) gemacht.

Für den vorliegenden Fall schraubten wir in einem Vorversuch auf das Vorderende des Kollektors Nr. II, dessen Flossen hierbei nicht aktiviert waren, einen mit RaF aktivierten Kupferzylinder (1 cm dick, 3 cm lang) und brachten 3 cm vor dessen Spitze eine Porzellanschale von 3 cm Tiefe und 7 cm Öffnungsweite. Bei dieser Anordnung nahm die Wirksamkeit des Kollektors (vgl. vorige Tabelle, c) mit Steigerung der Ventilation von 0 auf 26 m/sec nur um etwa 50 Proz. ab, während ohne Vorsetzung der Schale bei derselben Ventilationssteigerung eine Vergrößerung der Entladungszeit auf das $2^1/_2$-fache (Tabelle, b) bis 5-fache (Tabelle, a) eingetreten war. Auch die gewünschte Unabhängigkeit der Entladungswirkung von der Luftgeschwindigkeit innerhalb des beim Fluge in Betracht kommenden Geschwindigkeitsbereichs war durch das Vorsetzen der Schalen erreicht worden.

Wir probierten dann im Windkanal die günstigste Größe und Form der Vorsatzschale aus und konstruierten auf Grund der gemachten Erfahrungen einen neuen radioaktiven Kollektor (Nr. III) mit Radiothor als aktiver Substanz (Fig. 2).

Man sieht hinter der Vorsatzschale die helle, mit 0,5 mg Radiothor aktivierte Fläche und am Ende 8 Flossen, die der ionisierten Luft eine große Oberfläche zum Ladungsausgleich bieten. Das nach unten gehende Halterohr sitzt auf einem Hartgummiisolator. Am Schwanzende wird der Zuleitungsdraht festgeklemmt.

Rauchversuche über den Strömungszustand im Wirbelfelde hinter der Schale, die wir im künstlichen Luftstrom anstellten, zeigten, daß durch das Vorsetzen der Schale die Geschwindigkeit der an der aktivierten Fläche vorbeistreichenden Luft bedeutend verringert worden war: durch ein Rohr dorthin geblasener Rauch hielt sich bei vorgesetzter Schale bedeutend länger als ohne die Schale.

Dieser Kollektor erfüllt die an ihn gestellten Forderungen: er besitzt eine kurze Ladezeit, zeigt hinreichende Konstanz dieser Ladezeit innerhalb der beim Fluge in Frage kommenden Windgeschwindigkeiten, ist konstruktiv zuverlässig und im

1) A. Wigand, Beitr. z. Physik d. fr. Atm. 9. S. 137. 1920/21.

Gebrauche bequem. Er bedarf keiner Wartung, nur empfiehlt sich eine öftere Reinigung seines Hartgummiisolators, am einfachsten durch Abwaschen mit Seifenwasser, Nachspülen und Abtrocknen mit einem sauberen Tuche.

Flugzeugkollektor Nr. III mit Radiothor.

Fig. 2.

Der Kollektor hat sich bei vielen Flügen gut bewährt. Sein Verhalten in künstlichem Luftstrom bei verschiedenen Windgeschwindigkeiten wurde in mehreren Versuchsreihen untersucht. Ein Beispiel zeigt folgende Tabelle:

Windgeschwindigk. in m/sec	0	17	21	25	30	34	34*	34**	0
Zeit gleichen Spannungsabfalls in sec	1,2	0,8	0,8	0,8	1,0	1,0	2,5	1,5	1,2

* = Kollektor quer zum Winde gestellt.
** = Kollektor mit der Schale nach hinten gestellt.

Die in der zweiten Zeile der Tabelle angegebenen Werte sind nicht Ladezeiten, sondern Zeiten gleichen Spannungsabfalls; beobachtet wurde dabei der Rückgang des rechten Elektrometerfadens vom Skalenteil + 60 auf 0. Die Genauig-

keit der mit der $^1/_5$-Sekunden-Stoppuhr ausgeführten Zeitmessung ist 0,2 sec.

Man ersieht hieraus, daß durch diese Konstruktion ein Kollektor erzielt worden ist, der im Flugwind noch besser wirkt als ohne Ventilation. Die Ladezeit im Flugwind beträgt 8 sec, ohne Ventilation etwa das Doppelte. Diese Verkürzung der Ladezeit ist auch aus der folgenden Tabelle zu ersehen, die im übrigen zur Feststellung des Leitwerts für den Radiothor-Kollektor dient. Um den Entladungsvorgang für genauere Zeitbestimmung zu verlangsamen, wurde ein Kondensator mit dem Radiothor-Kollektor und dem Elektrometer verbunden und so die Kapazität auf 1400 cm erhöht; die Bestimmung einzelner Punkte der Entladungskurve geschah mit einer Sekundenuhr.

Abgelesene Voltzahl		133	118,5	104	89	74	59	39
Abgelesene Zeit in sec bei einer Windgeschwindigkeit von:	0 m/sec	0	7	15	25	40	60	85
	0 „	0	7,5	16	26	41	57	80
	17 „	0	5	10	15	22	32	45
	17 „	0	5	10	15	22,5	32	45
	21 „	0	5	11	16	24	34	47
	21 „	0	5	10	15	24	34	47
	25 „	0	5	11	17	25	35	50
	27 „	0	5	10	16	25	35	50
	29 „	0	6	11	19	27	39	55
	32 „	0	5	11	17	26	38	55
	34 „	0	5	11	20	28	40	58
	[36 „	0	5	13,5	21,5	32	46	67]?
	0 „	0	9	19	32	46	64	95
	0 „	0	9	17	27	40	60	90
$\lambda \cdot 10^{11}$ Amp./Volt im Mittel bei 17—27 m/sec			3,6	3,8	4,3 (Mittelwert 4,0)	3,8	3,8	4,6

Man erhält aus diesen Beobachtungen nach der angegebenen Formel den *Leitwert* λ des Kollektors (Entladestromstärke pro Volt Spannungsdifferenz) z. B. bei 21 m/sec Windgeschwindigkeit und für den Anfang der Entladungskurve:

$$\lambda_{21} = C \cdot \frac{dV}{dt} \cdot \frac{1}{V_0 - V}$$

$$= \frac{1400}{9 \cdot 10^{11}} \text{ Farad} \times \frac{14{,}5 \text{ Volt}}{5 \text{ sec}} \times \frac{1}{\left(\frac{133 + 118{,}5}{2}\right) \text{Volt}}$$

$$= 3{,}6 \cdot 10^{-11} \text{ Amp./Volt.}$$

Aus den gemesssenen Werten bei 17 bis 27 m/sec sind die Werte von λ berechnet und die Mittelwerte unten in die vorstehende Tabelle eingetragen worden. Der Gesamtmittelwert ist $\lambda = 4{,}0 \cdot 10^{-11}$ Amp./Volt. Ein ausgesprochener Gang in den Abweichungen der für die verschiedenen Spannungen gefundenen λ-Werte vom Mittel ist nicht zu erkennen; die Konstanz ist bei der gewählten Meßgenauigkeit befriedigend und erweist die Berechtigung von Definition und Ansatz der mit „Leitwert" bezeichneten Größe λ zur Charakterisierung der Kollektorwirksamkeit.

d) Wasserkollektoren.

Der 1856 von W. Thomson angegebene Wasserkollektor hat in seinen verschiedenen Formen als Tropfer, Spritzer und Zerstäuber gegenüber allen anderen Kollektoren im allgemeinen den Vorteil einer kürzeren Ladezeit. Es wurde daher versucht, auch ihn den Flugzeugmessungen dienstbar zu machen.

Da wir bei den Versuchen Momentanwerte erhalten wollten, kam zunächst eine Verwendung des Lutzeschen Zerstäuberprinzips in Frage, bei dem eine kombinierte Druck- und Saugwirkung stattfindet.[1]) Zweckmäßigerweise sollte der Fahrtwind als Gebläse benutzt werden. Wir setzten deshalb auf einen Hartgummiisolator einen Wasserkasten mit tropfenförmigem Grundriß und versuchten auf verschiedene Weise durch ineinandergesteckte Doppeldüsen das Wasser im Fahrtwind befriedigend zu zerstäuben. Das gelang jedoch nicht wegen leichter Verstopfbarkeit der Düsen im Betriebe und besonders wegen ungünstiger Wirbelbildung an den Düsen.

Wir verzichteten deshalb auf eine derartige Zerstäubung und versuchten, ob nicht Wasser, das durch den Staudruck des Fahrtwindes aus einem Gefäß gedrückt wird, schon allein im vorbeistreichenden Winde genügend zerstäubt.

Im hinteren Teile eines Wasserkastens von tropfenförmigem, horizontalem Querschnitt mit horizontalen und vertikalen Leitflossen am Schwanzende wurde ein spitz auslaufendes Steigrohr senkrecht nach oben geführt. Durch den Staudruck auf die dem Winde zugekehrte Einfüllöffnung trat das Wasser an der Ausflußöffnung des Steigrohrs aus und wurde teils

1) G. Lutze, Physik. Zeitschr. 14. S. 1148. 1913; Verh. d. D. Physik. Ges. 15. S. 1100. 1913.

vom Fahrtwind in kleinen Tropfen mitgerissen, teils lief es erst etwas am Gefäß herunter, um sich dann am Schwanzende ebenfalls in feinen Teilchen abzulösen.

Die Aufladezeit dieses Kollektors betrug 1—3 sec im Fluge. Dieselbe Wirksamkeit erhielt man auch, wenn man, statt das Steigrohr am Kastenende senkrecht nach oben herauszuführen, in der mittleren Kastenhöhe an der Stelle größten Querschnitts und damit der größten Luftgeschwindigkeit, je ein innen bis fast unmittelbar an den Gefäßboden reichendes Röhrchen wagerecht herausgehen ließ (Fig. 4).

Der Kollektor stellt in beiden Anordnungen ein für kurze Flüge brauchbares Instrument dar und ist auch bei einigen Flügen mit Erfolg verwendet worden. Für längere Flüge jedoch ist er des verhältnismäßig großen Wasserverbrauchs wegen nicht verwendbar. Der Staudruck beträgt günstigstenfalls 6 cm Wassersäule; der Höhe des Gefäßes ist damit eine Grenze gesetzt, und man müßte für längere Flüge unförmig breite Kästen bauen, deren zuverlässige Befestigung an einem Hartgummiisolator technisch unmöglich ist.

Wir haben deshalb noch einen andern Weg beschritten, um bei geringem Wasserverbrauch und feiner Zerstäubung doch noch unter Ausnutzung des Fahrtwindes als Gebläse eine größere Kastenhöhe verwenden zu können.

Bei der Bruhnschen Saugdüse wird unter doppelter Benutzung einer Venturidüse die Geschwindigkeit des Luftstroms im Innern der Düse durch Querschnittsverringerung gesteigert; man erhält an der Stelle kleinsten Querschnitts der innern Düse eine bis auf das 12 fache gesteigerte Saugwirkung.

Wir hofften, diese Verstärkung der Saugwirkung für Kollektorzwecke verwenden zu können und untersuchten deshalb eine Bruhnsche Düse im Windkanal auf ihre Verwendbarkeit als Zerstäuber. Sie wurde mit dem Saugrohr in ein Gefäß mit Wasser gestellt und verschiedenen Windgeschwindigkeiten ausgesetzt. Unter 30 m/sec wurde zwar das Wasser schon hochgesaugt und hinten in größeren und kleineren Tropfen hinausgeschleudert. Ein richtiges Zerstäuben trat aber erst bei Windgeschwindigkeiten von über 30 m/sec ein. Bei 40—50 m/sec verließ das angesaugte Wasser die Düse in vollkommen zerstäubtem Zustande; es bildete sich ein 2—3 m langer feiner Nebelstrahl in der Verlängerung der Düse.

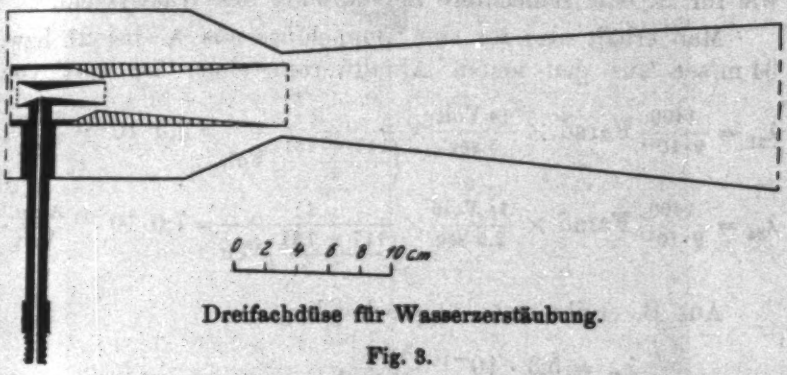
Jedoch wirkte die Düse auch dann fast überhaupt nicht als Ausgleicher. Die Erklärung dafür war wohl darin zu suchen, daß das Wasser schon unmittelbar an der Stelle, wo es die innere Düse verläßt, zerstäubt wurde. Dieser Punkt ist aber elektrostatisch gut geschützt (Faradayscher Käfig); es ist kein elektrisches Feld vorhanden, daß den sich ablösenden Wasserteilchen durch Influenz eine Ladung erteilen kann. Diese Annahme fand darin ihre Bestätigung, daß das Anbringen eines feinmaschigen Siebes an dem erweiterten Ende die Düse zu einem guten Ausgleicher machte. Allerdings beeinträchtigt das Sieb die Zerstäubungswirkung insofern, als es die Geschwindigkeit des hindurchstreichenden Windes um 10—15 Proz. herabsetzt; denn während die Düse *ohne* Sieb an dem als Geschwindigkeitszähler dienenden Dosenmanometer 97, bzw. 112, 130, 147, 157, 170 km/st anzeigte, ergab sie *mit* Sieb bei denselben Windgeschwindigkeiten nur Ausschläge, die 83, bzw. 98, 113, 129, 140, 155 km/st entsprachen.

Diese Bruhnsche Düse mit Sieb wurde nun auf einen Wasserkasten gesetzt und im Fluge als Kollektor benutzt. Schon im Laboratorium war bei 20 m/sec Windgeschwindigkeit die Zerstäubung ohne Sieb eine schlechte gewesen. Im Fluge ging daher bei der mit dem Sieb versehenen Düse das Wasser nicht fein zerstäubt nach hinten ab, sondern löste sich in ziemlich großen, zum Teil noch zusammenhängenden Tropfen vom unteren Düsenrande ab. Die Aufladezeit betrug 8—20 sec, eine gegenüber der Aufladezeit des RaTh- und des zuletzt beschriebenen Wasserkollektors zu lange Zeit.

Um das Prinzip des Düsenzerstäubers aber doch für einen Kollektor verwenden zu können, war eine weitere Steigerung der Windgeschwindigkeit an der engsten Stelle des inneren Rohres zu erstreben. Das gelang, indem eine dritte Venturi-Düse mit Siebabschluß um die Bruhnsche Doppeldüse gesetzt wurde (Fig. 3).

Diese Dreifachdüse wurde nicht mehr als Meßkollektor erprobt, sondern nur als Ausgleicher bei einem der letzten Flüge verwendet. Ob bei den im Fluge erzielten Windgeschwindigkeiten eine genügend feine Zerstäubung des Wassers eintrat, konnte vom Flugzeuge aus nicht beurteilt werden. Daß aber durch das Hinzufügen der dritten Düse die Windgeschwindigkeit innerhalb der kleinsten Düse beträchtlich vergrößert

worden war, zeigten Messungen im Windkanal: Während eine Zweifachdüse Windgeschwindigkeiten von 78 bzw. 110 und 120 km/st anzeigte, ergab die Dreifachdüse bei denselben Windgeschwindigkeiten an demselben Manometer 100 bzw. 150 und 160 km/st entsprechende Ausschläge.



Dreifachdüse für Wasserzerstäubung.

Fig. 3.

Der Leitwert der Dreifachdüse mit Sieb konnte wegen Fehlens eines geeigneten künstlichen Windstromes nicht festgestellt werden. Doch läßt sich aus dem Leitwerte einer Zweifachdüse mit Sieb ein ungefähres Maß für den Leitwert einer solchen Dreifachdüse angeben. Folgende Tabelle enthält Beobachtungen, die wir mit der Zweifachdüse nach dem im Abschnitt I 8a angegebenen und im vorigen Abschnitt zur Ermittlung des Leitwerts für den RaTh-Kollektor benutzten Verfahren ausgeführt haben. Die Entladung wurde wieder durch eine Zusatzkapazität verlangsamt.

Volt		131	117	103	87,6	73	57	41	
Zeit in sec bei einer Windgeschwindigkeit von:	17 m/sec	0	10	20	35	55	—	—	A.
	21 „	0	5	12	20	30	45	78	
	25 „	0	4	9	12,5	20	27	43	
	29 „	0	3	6	10	15	20	32	
	32 „	0	2,5	5	9	13	18	29	
	34 „	0	2,5	4	7,5	11	15,5	25	
	17 „	0	10	20	—	—	—	—	B.
	21 „	0	—	7	16	27	—	—	
	25 „	0	4	8	14	21	31	50	
	29 „	0	3	6	10	15	24	—	
	32 „	0	2,0	5	8	13	17	29	
	34 „	0	2,0	4	6	10	14	23	

Bei A. stand das Wasserzuflußgefäß 10 cm höher als die Düse; bei B. mußte das Wasser erst durch die Saugwirkung 15 cm hochgesaugt werden. Die Werte von A. sind im allgemeinen höher als die von B., was sich so erklären läßt: Es fließt bei A. mehr Wasser zu; daher tritt bei gleicher Luftförderung wie für B. eine schlechtere Zerstäubung des Wassers ein.

Man erhält also für eine Doppeldüse aus A. bei 21 bzw. 34 m/sec aus den ersten Abfallwerten einen Leitwert von

$$\lambda_{21} = \frac{1400}{9 \cdot 10^{11}}\,\text{Farad} \times \frac{14\,\text{Volt}}{5\,\text{sec}} \times \frac{1}{\left(\frac{117+131}{2}\right)\text{Volt}} = 3{,}5 \cdot 10^{-11}\,\frac{\text{Amp.}}{\text{Volt}},$$

$$\lambda_{34} = \frac{1400}{9 \cdot 10^{11}}\,\text{Farad} \times \frac{14\,\text{Volt}}{2{,}5\,\text{sec}} \times \frac{1}{\left(\frac{117+131}{2}\right)\text{Volt}} = 7{,}0 \cdot 10^{-11}\,\frac{\text{Amp.}}{\text{Volt}}.$$

Aus B. ergibt sich entsprechend:

$$\lambda_{21} = 5{,}3 \cdot 10^{-11}\,\frac{\text{Amp.}}{\text{Volt}},$$

$$\lambda_{34} = 8{,}8 \cdot 10^{-11}\,\frac{\text{Amp.}}{\text{Volt}}.$$

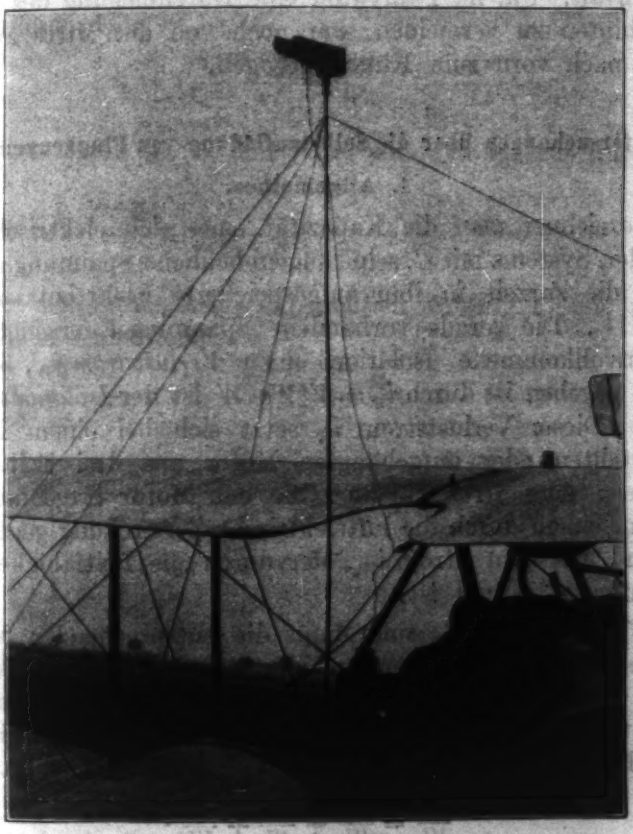
Bei dem Dreidüsenzerstäuber war die Windgeschwindigkeit an der Austrittsstelle des Wassers nach den vorstehenden Angaben um rund 30 Proz. höher als bei der Doppeldüse. Der Leitwert des Dreidüsenzerstäubers wird daher bei den in Frage kommenden Fluggeschwindigkeiten schätzungsweise $8 \cdot 10^{-11}$ Amp./Volt betragen, wenn das Wassergefäß sich 10 cm über der Düse befindet.

Bei der Benutzung des Dreidüsenzerstäubers als Ausgleicher im Flugzeuge floß aber das Wasser der Düse aus einem 2 m höher befindlichen Gefäße zu, so daß die Zerstäubung schlechter war; der Leitwert wird daher auf etwa die Hälfte herabgesetzt gewesen sein, also $4 \cdot 10^{-11}$ Amp./Volt, sicher aber nicht mehr als $5 \cdot 10^{-11}$ Amp./Volt betragen haben.

4. Starrbefestigung der Kollektoren am Flugzeug.

Als Halter für die Kollektoren (Fig. 4) wurde ein Stahlrohr von 11 mm lichter Weite und 1,5 mm Wandstärke, bestehend aus zwei verschraubbaren Stücken von je 2 m Länge, an der rechten oder linken Außenseite des Rumpfes, neben dem Beobachter, von 3 Holzklemmen gehalten oder war im

Beobachterraum selbst fest angebracht. Das Halterohr endete oben in einem etwas erweiterten Zylinderteil, der mit einer drehbaren Hülse umgeben war. Diese Hülse hatte oben ein Gewinde, auf das die Wasserkästen aufgeschraubt wurden,



Starrbefestigung eines Wasserkollektors am Flugzeuge.

Fig. 4.

die sich so um eine senkrechte Achse drehen und in die Windrichtung stellen konnten.

Der RaTh-Kollektor trug an seinem Isolator ein Rohrstück, das sich über die Hülse oben auf dem Halterohr schieben ließ. Mit einem durch Rohrstück, Hülse und Ende des Halterohrs gehenden Splint wurde der RaTh-Kollektor dann fest mit dem Halterohr verbunden.

Von dem oberen Ende des Halterohrs, dicht unter der

Hülse, waren zwei Stahllitzendrähte nach vorn (zum Ansatzpunkt des rechten und linken inneren Vorderstiels an der oberen Tragfläche) und zwei weitere Drähte nach hinten (zum Flugzeugschwanz) geführt und gaben so dem Halterohr einen festen Halt. Um im Fahrtwind eine Durchbiegung des Rohrs nach hinten zu vermeiden, war noch von der Mitte aus ein Draht nach vorn zum Kühler gezogen.

II. Untersuchungen über die Selbstaufladung von Flugzeugmotoren.

1. Allgemeines.

Bezeichnet man die Kapazität eines sich elektrisch aufladenden Systems mit C, seine augenblickliche Spannung mit V, so ist die zurzeit in ihm aufgespeicherte Elektrizitätsmenge $Q = C \cdot V$. Die gerade vorhandene Spannung V erzeugt über die unvollkommene Isolation einen *Verluststrom* i_W, dessen Größe gegeben ist durch $i_W = V/W$; W ist der *Isolationswiderstand*. Dieser Verluststrom i_W setzt sich bei einem isoliert aufgestellten oder aufgehängten Motor aus drei Teilen zusammen: dem Strom i_{W_1} über die den Motor tragenden Isolatoren, einem durch die luftelektrische Zerstreuung gegebenen i_{W_2} und aus dem Strom i_{W_3}, der durch die Leitfähigkeit der Auspuffgase bedingt ist.

W_1, W_2 und W_3 sind dann die entsprechenden Widerstände: W_1 ist der Widerstand der Isolatoren, W_2 der Widerstand der gesamten Anordnung gegenüber der umgebenden Luft und W_3 der Widerstand, den die Auspuffgase bieten. Man hat dann, da W_1, W_2 und W_3 parallel geschaltet sind:

$$\frac{1}{W} = \frac{1}{W_1} + \frac{1}{W_2} + \frac{1}{W_3}$$

und

$$i_W = i_{W_1} + i_{W_2} + i_{W_3} = V\left(\frac{1}{W_1} + \frac{1}{W_2} + \frac{1}{W_3}\right).$$

Bei einem Flugzeuge im Fluge kommt als Verluststrom i_W nur $(i_{W_2} + i_{W_3})$ in Betracht.

Die vom Motor in der Zeiteinheit gelieferte Elektrizitätsmenge, die *Ladestromstärke* i_L, muß zunächst diesen Verluststrom decken; der Rest bewirkt die Aufladung, also eine Vermehrung der auf dem Motor befindlichen Elektrizitätsmenge Q, und proportional damit die Erhöhung der Spannung. Die

Elektrizitätsmenge Q möge in der Zeit dt um $dQ = C \cdot dV$ zunehmen, in der Zeiteinheit also um

$$\frac{dQ}{dt} = C \cdot \frac{dV}{dt}.$$

Es ist dann:

(1) $$i_L = i_W + \frac{dQ}{dt} = \frac{V}{W} + C \cdot \frac{dV}{dt}.$$

Bei konstantem i_L, C und W erhält man hieraus durch Integration:

(2) $$V = i_L \cdot W\left(1 - e^{-\frac{t}{WC}}\right).$$

Die Spannung steigt exponentiell an (Fig. 5) und nähert sich einem Grenzwerte:

(3) $$V_\infty = i_L \cdot W.$$

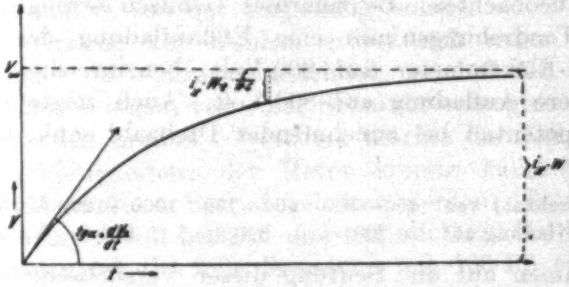


Fig. 5.

Bei anderweitig bekanntem W kann man also aus der Ladestromstärke i_L die Grenzspannung V_∞ berechnen.

Im Anfangspunkt der Aufladekurve ist $V = 0$ und damit auch der Verluststrom $i_W = V/W = 0$; man erhält aus Gl. (1) oder (2):

(4) $$i_L = C \cdot \frac{dV_0}{dt} = C \cdot \operatorname{tg} \alpha.$$

Diese Beziehung liefert die Möglichkeit, bei bekanntem C aus dem beobachteten untersten Teile der Aufladungskurve die Ladestromstärke i_L zu berechnen und damit, wenn man auch die Grenzspannung V_∞ mißt, den Isolationswiderstand W zu bestimmen.

2. Versuche von Dieckmann und Linke.

Gelegentlich einiger Fahrten, die den Zweck hatten, Messungen des elektrischen Spannungsgefälles in der Nachbarschaft eines Zeppelin-Luftschiffes anzustellen, bemerkte Dieckmann[1]), daß die Gefällewerte mit der Fahrtdauer zunächst fast ununterbrochen zunahmen, und zwar weit über eine Zeit hinaus, die als Aufladezeit für die Kollektoren in Frage kam. Er vermutete, es könne eine elektrische Eigenladung des Luftschiffes während der Fahrt durch den Betrieb der Motoren aufgetreten sein. Deshalb unternommene Versuche[2]) an einem isoliert aufgehängten Benzinmotor-Zweirad ergaben eine negative Aufladung des Motors und eine positive Aufladung der Abgase beim Betriebe; die Vorzeichenbestimmung ist allerdings nicht ganz sicher, da sie mit einem geriebenen Hartgummistab vorgenommen wurde. Bei Belastungsmanipulationen am Motor ließ sich mehrfach eine Umkehr des Vorzeichens beobachten. Benzinarmes Gemisch erzeugte bei 600 bis 700 Umdrehungen/min eine Endaufladung des Systems Motorrad-Elektrometer auf 200 Volt, benzinreiches Gemisch eine höhere Aufladung auf 800 Volt. Auch zeigte sich, daß das Endpotential bei zunehmender Drehzahl sank, und zwar entsprach

einer Drehzahl von	400—500	600—700	1000—1200	Umdr./min
eine Aufladung auf	700	390	110	Volt.

Wir kommen auf die Deutung dieser Versuchsergebnisse am Schlusse zurück.

Ähnliche Untersuchungen stellte später Linke[3]) an. Er konnte an einem kleinen Fahrradmotor schon nach einer Minute Spannungen von mehreren Tausend Volt feststellen. Der Ladeprozeß war jedoch sehr unregelmäßig und lieferte bald positives, bald negatives Vorzeichen.

3. Versuche von Fuhrmann.

Im Jahre 1914 hat G. Fuhrmann unter Mitarbeit von E. Everling bei der Deutschen Versuchsanstalt für Luft-

1) M. Dieckmann, Zeitschr. f. Flugtechnik u. Motorluftschifffahrt 1911. Heft 1.

2) M. Dieckmann u. K. Fischer, Zeitschr. f. Flugtechnik u. Motorluftschiffahrt 1912. S. 56.

3) F. Linke, Jahrb. d. Wiss. Ges. f. Flugtechnik 2. S. 170. 1914.

fahrt in Adlershof-Berlin einen 180 PS-Maybach-Motor auf seine Selbstaufladung hin untersucht. Die Ergebnisse dieser Versuche sind infolge des Todes von Fuhrmann bisher noch nicht veröffentlicht. Mit Erlaubnis des Herrn Direktors der Versuchsanstalt geben wir in folgendem einen Auszug aus dem seinerzeit der Behörde erstatteten Berichte.

a) Aufbau.

Der Motor lag auf U-Eisen-Trägern, die durch Porzellanisolatoren von dem hölzernen Unterbau des Prüfstandes isoliert waren. Um die Isolatoren möglichst vor den Erschütterungen des Motors zu schützen, befanden sich unter und über ihnen Filzzwischenlagen. Die eisernen Motorträger hielten auch den Kühler, das Benzingefäß, die Gemischpumpe und die Auspuffleitung. Die Belastung des Motors konnte durch einen Bremsflügel hergestellt werden, der auf einem kurzen, am Schwungrad angesetzten Wellenstumpf saß. So waren auch die Zubehörteile einwandfrei von der Umgebung isoliert.

Die Wirkung des Kühlers erwies sich wegen fehlenden Gegenwindes als völlig unzureichend, so daß für künstliche Kühlung durch einen, von einer Schraube erzeugten Luftstrom gesorgt werden mußte. Trotzdem machte die Kühlung noch große Schwierigkeiten; der Motor konnte kaum länger als eine Viertelstunde in Betrieb gehalten werden. Er wurde deshalb auch nicht voll belastet und nur mit 1120 Umdr./min betrieben, während die volle Belastung mit 180 PS einer Drehzahl von 1260 Umdr./min entsprochen hätte.

b) Messungen.

Die Versuche hatten ursprünglich den Zweck, festzustellen, ob durch die Auspuffgase des Motors die Luft soweit leitend gemacht wurde, daß dadurch eine etwa auf Luftfahrzeugen vorhandene elektrische Ladung in die Atmosphäre abgeführt werden konnte. Bei der Ausführung der Versuche stellte sich jedoch eine starke Aufladung des Motors ein. Es wurde daher die Ladestromstärke aus dem untersten Teile der Aufladungskurve nach Gl. (4), Abschnitt II 1, berechnet.

Der Motor lief zunächst einige Zeit geerdet. Dann wurde die Selbstaufladung mit Stoppuhr und Wulfschem Zweifadenelektrometer verfolgt, bis der Ausschlag über den Meßbereich des Elektrometers hinausging. Darauf wurde der Motor

stillgesetzt und anschließend ein „Entladungsversuch" gemacht, der zur Feststellung des „Isolationswiderstandes" dienen sollte.

Im übrigen gestalteten sich die Messungen sehr schwierig, da auch an trockenen Tagen die Isolation sich stark änderte. Es konnte deshalb, zumal auch Störungen beim Betriebe des Motors auftraten, die Abhängigkeit der Aufladung von der Zusammensetzung des Gemisches und der Auspuffgase, von der Ölzufuhr u. a. m. nicht weiter verfolgt werden.

Die Kapazität der Meßanordnung wurde durch Parallelschalten eines Vergleichkondensators zu 0,00067 μ F bestimmt. Jedoch waren bei den Versuchen noch Kapazitäten von 0,005 bzw. 0,02 oder 0,1 μ F parallel zum Motor geschaltet, um durch Vergrößerung der Kapazität einen langsameren und bequemer beobachtbaren Verlauf der Aufladung zu erzielen.

Die Temperatur der Auspuffgase wurde mit einem Thermometer an der heißesten Stelle des absperrenden Drahtnetzes (einige cm von seinem Rande) gemessen.

c) Ergebnisse.

Eine Zusammenstellung der bei den Fuhrmannschen Versuchen gemessenen Werte der Drehzahl und der mit Hilfe der Eichung des Bremsflügels daraus berechneten Leistung, der Auspufftemperatur, sowie der aus den Aufladungskurven ermittelten Werte von i_L enthält die nebenstehende Tabelle.

Die Werte des Ladestroms i_L schwankten stark; auch das Vorzeichen der Aufladung war nicht mit Sicherheit immer das gleiche. Jedoch ist eine Abhängigkeit des Ladestroms von der Motorleistung vorhanden: Der Strom wächst zunächst mit zunehmender Belastung des Motors und scheint dann nach Überschreitung eines Maximums wieder abzunehmen. Diesem Abnehmen entspricht bei Dieckmann die Abnahme der Endaufladung mit zunehmender Drehzahl.

d) Kritik.

Die Versuche von Fuhrmann haben den Nachteil, daß die Höchstaufladung des Motors nicht selber beobachtet worden ist. Auch eine Berechnung dieser Endspannung V_∞ nach der Gl. (3), Abschnitt II 1, ist hierbei nicht möglich. Denn der durch den „Entladungsversuch" bei stillgelegtem Motor ermittelte „Isolationswiderstand" enthält nur die Komponenten

W_1 und W_2 des Gesamtwiderstands W, da $W_3 = \infty$ (keine Auspuffgase!), $1/W_3 = 0$; auch W_2 (luftelektrische Zerstreuung) ist verändert gegen seinen Wert bei laufendem Motor. Das in der Tabelle angegebene $[W]$ ist daher größer als das W bei laufendem Motor, also das aus $[W]$ nach Gl. (3) berechnete $[V_\infty]$ zu groß.

Auch über die Höhe der Aufladung von Luftfahrzeugen im Fluge läßt sich weder aus Fuhrmanns, noch aus Dieckmanns Versuchen Genaues sagen. Aus der Anzahl der Motoren, der von ihnen gelieferten Ladestromstärke und der annähernd bekannten Kapazität von Luftschiffen (12000 bis 20000 cm) und Flugzeugen (1000 cm) [1]) läßt sich zwar ein Maß für die *anfängliche* Spannungszunahme in der Sekunde errechnen. Bei vier Motoren mit je 0,1 μA. Ladestromstärke (Fuhrmanns Höchstwert) ergäbe sich z. B. für ein *Luftschiff* von 12000 cm

Versuchsnummer Datum 1914	1	2 13./7.	3 15./7.	4 14./7.	5 13./7.	6 13./7.	7 15./7.	8 15./7.	9 15./7.	10	11 15./7.	12 15./7.	13 15./7.
Drehzahl	1200	410	420	450	820	820	1000	1000	1000	1050	1120	1120	1120
Leistung in PS.	Leerlauf	6,3	6,8	8,3	50,4	50,4	90,5	90,5	90,5	103	125	125	125
Auspufftemperatur in °C	68	59	50	61	162	162	198	198	198		220	220	215
Kapazität C in μF	0,0057	0,0057	0,0207	0,0207	0,1007	0,1007	0,0207	0,0207	0,0207	0,0207	0,0207	0,0207	0,0207
dV_0/dt in Volt/sec	1,80	1,34	0,92	0,92	0,90	0,66	4,43	3,85	5,20	4,40	3,60	4,70	2,90
i_L in μAmp.	0,0074	0,0076	0,0190	0,0190	0,091	0,066	0,092	0,080	0,108	0,091	0,075	0,097	0,060
Vorzeichen	(?)	+	+	+	+	+	–	(?)	(?)	(?)	+	+	+
$[W]$ in Megohm	53300	154000		176000				244000		128000		290000	
$[V_\infty]$ in Volt	390	1170		4900				19500		11200		28700	

1) Die elektrostatische *Kapazität eines C-Flugzeugs* (Doppeldecker, Zweisitzer) von 5,50 m Länge fanden wir durch im Laboratorium ausgeführte Modellmessungen zu rund 1000 cm. Dazu wurden zwei untereinander und dem wirklichen Flugzeug geometrisch ähnliche Modelle verschiedener Größe benutzt, nach deren gemessenen Kapazitäten wir die Berechtigung zur Anwendung des Prinzips der geometrischen Ähnlichkeit prüften, um danach durch Multiplikation mit dem Vergrößerungsfaktor die Kapazität des wirklichen Flugzeugs zu berechnen.

$= 0{,}0133\,\mu$ F Kapazität ein *anfänglicher* Spannungsanstieg von $\frac{4 \cdot 0{,}1}{0{,}0133} = 30\,\frac{\text{Volt}}{\text{sec}}$; für ein einmotoriges *Flugzeug* entsprechend $\frac{1 \cdot 0{,}1}{0{,}00111} = 90\,\frac{\text{Volt}}{\text{sec}}$. Zur Berechnung des *weiteren* Spannungsanstieges und der Endspannung müßte man aber erst den Isolationswiderstand der Luft für das Luftfahrzeug und die Leitfähigkeit der Auspuffgase ermitteln. Am Schlusse wird hierauf noch zurückzukommen sein.

4. Eigene Versuche über die Selbstaufladung und ihre Ausgleichung.

a) Allgemeines.

Am zweckmäßigsten ist es, den Spannungsanstieg und den Wert der Endspannung unmittelbar im fliegenden Luftfahrzeuge festzustellen, was sich mit Hilfe der im Teil I dieser Arbeit angegebenen Meßanordnung erreichen läßt.

Hierbei ist aber Folgendes zu berücksichtigen: Bei den *Laboratoriums*messungen erhält man die *richtige Kurve der zeitlichen Spannungszunahme*, da man hier stets die Spannung des sich aufladenden Systems (Motor) gegenüber einem *Bezugskörper konstanter Spannung* (Erde) mißt.

Im *Luftfahrzeug* aber kann man nur die Spannungsdifferenz zwischen dem sich aufladenden System (Flugzeug oder Luftschiff) und einem darüber oder darunter befindlichen Punkte (Referenzpunkt des Kollektors) feststellen; und das *Potential dieses Bezugspunktes ist nicht konstant*, sondern ändert seinen Wert mit der Höhe der Eigenladung des Luftfahrzeuges (wegen der Deformation des elektrischen Feldes um das Luftfahrzeug durch dessen Eigenladung), so daß die mit Hilfe des Kollektors aufgenommene Zeit-Spannungskurve *nicht die richtige Kurve des Spannungsanstieges* ist, aus der man nach der Gl. (4) die Ladestromstärke des Motors im Fluge erhalten könnte.

Es läßt sich zwar eine Formel aufstellen, aus der man nach den zwischen Kollektor und Flugzeug gemessenen Spannungs-Werten die Ladestromstärke richtig berechnen könnte. Doch müßte man auch hier die Anfangswerte dieser berichtigten Zeit-Spannungskurve haben, d. h. das Flugzeug müßte nach langem Gleitflug bei abgestelltem Motor seine Eigenladung gänzlich verloren haben, und man müßte dann den Spannungsanstieg bei plötzlichem Motoranlauf beobachten. Das läßt sich

aber technisch schwer durchführen. Zudem herrschen beim Motoranlauf andere Verhältnisse als im stationären Lauf. Wir haben deshalb auf eine Ermittlung der Motorladestromstärke im Fluge verzichtet, zumal auch die Fuhrmannschen Messungen einen genügenden Anhalt für diese Größe geben.

b) Messungen.

Es wurde bei den Versuchen folgendes Verfahren eingeschlagen:

α) *Vor dem Start* wurde bei abgestelltem Motor die Spannung zwischen dem geerdeten Flugzeug und dem davon isolierten, auf dem Halterohr befindlichen Kollektor gemessen. Man erhält so die Richtung und relative Stärke des zur Zeit herrschenden natürlichen Spannungsgefühles am Erdboden und kann bei Annahme normaler Änderung des Spannungsgefälles mit der Höhe die von ihm herrührende Spannungsdifferenz zwischen Flugzeug und Kollektor in der dann durchflogenen Höhe abschätzen.

β) *Beim Probelauf des Motors vor dem Abflug* wurde ebenfalls auf den Spannungsunterschied Flugzeug-Kollektor geachtet.

γ) Besonderer Wert wurde dann auf die Spannungsbeobachtung *beim Anrollen und Abheben des Flugzeuges vom Erdboden* gelegt.

δ) *Im Fluge* wurden die Hauptmessungen ausgeführt: Feststellung der Größe und Richtung der Spannung zwischen Flugzeug und Kollektor, Abhängigkeit dieses Spannungsunterschiedes von der Umdrehungszahl des Motors, Erprobung der verschiedenen Kollektoren, Feststellung ihrer Aufladezeit, Versuche zur Ausgleichung der Flugzeugladung usw.

Im ganzen wurden 30 Versuchsflüge ausgeführt: Flug 1 und 2 mit einer Sablatnig-Limousine (Eindecker mit 220 PS-Benz-Motor), die uns vom Flugzeugbau Sablatnig in dankenswerter Weise für diese Versuche zur Verfügung gestellt worden war; Flug 3—6 mit 2 Sablatnig-Doppeldeckern (200 und 220 PS-Benz-Motoren), deren Benutzung auf der Strecke Berlin-Bremen uns der Lloyd-Luftverkehr Sablatnig freundlichst gestattete; für das Zustandekommen der Flüge 7—15 mit einem L. V. G.-Doppeldecker (220 PS-Benz-Motor) haben wir dem Leiter der *Flugstelle des Observatoriums Lindenberg*, Herrn Prof. K. Wegener, zu danken;

Flug 16—30 wurden mit einem *Halleschen Universitätsflugzeug* (einer RuC I, Doppeldecker mit 160 PS-Mercedes-Motor), ausgeführt.

Gleich bei den ersten Flügen zeigte sich eine Abhängigkeit der Spannung zwischen dem Flugzeug und dem nach unten frei schwebend herausgelassenen Kollektor von der Drehzahl des Motors. Zur Bestimmung von Größe und Vorzeichen der Flugzeugeigenladung fehlt jedoch bei den Flügen 1—4 eine genaue Kenntnis der Lage des Kollektors unterhalb des Flugzeugs und der Spannungsrichtung, deren Feststellung durch Nähern eines geriebenen Hartgummistabes an die Elektrometersonde nicht gelang.

Bei den folgenden Aufstiegen wurde deshalb der Kollektor starr nach oben befestigt und das Vorzeichen der Aufladung dadurch bestimmt, daß man den Innenkonduktor des Elektrometers mit einer kleinen Zambonisäule auf 20 Volt positiv oder negativ auflud und das dadurch bewirkte Zusammen- oder Auseinandergehen der Fäden beobachtete. Bei den großen zu messenden Spannungen (bis 1600 Volt) erwies sich diese Konduktorladung als zu gering; und erst bei Benutzung einer größeren Zambonisäule, die 150 Volt Spannung gab, konnten vollkommen eindeutige Vorzeichenbestimmungen gemacht werden. Um unbedingt zuverlässige Ergebnisse zu erhalten, wurde stets das Verhalten der Elektrometerfäden sowohl bei positiver als auch negativer Konduktorladung beobachtet.

c) Ergebnisse.

Über 20 zuverlässige Flüge, bei denen die Isolation des Kollektors, der Zuleitung und des Elektrometers nicht versagte, die Vorzeichenbestimmung einwandfrei war und der Kollektor eine genügend kurze Ladezeit besaß, zeigten stets dieselben Ergebnisse:

α) Die am Erdboden bei abgestelltem Motor vorgenommene Bestimmung des Spannungsunterschieds zwischen Kollektor und Flugzeug infolge des natürlichen Spannungsgefälles ergab einen Wert von 50—150 Volt in unmittelbarer Nähe der Flugzeughalle, wo das elektrische Feld durch die umgebenden Gebäude geschwächt war, und 200—500 Volt auf dem freien Flugplatz. Die Vorzeichenbestimmung zeigte stets die normale Richtung des natürlichen Spannungsgefälles an,

d. h. der über dem Flugzeug angebrachte Kollektor war positiv gegenüber dem geerdeten Flugzeug.

β) Beim Probelauf des Motors änderte sich für geringe Drehzahlen die Größe dieses Spannungsunterschiedes nur wenig, da das Flugzeug bei geringer Drehzahl nur eine geringe Eigenladung annimmt. Bei 1200—1400 Umdr./min gingen jedoch die Elektrometerfäden erst bis zum Nullpunkt zusammen und dann wieder auseinander. Die bei diesen Drehzahlen vom Motor gelieferte Ladestromstärke ist so groß, daß sich das Flugzeug schon am Erdboden trotz des Verluststromanteils über Räder und Sporn stark auflädt, und zwar positiv, da sich die Richtung des Spannungsunterschieds zwischen Kollektor und Flugzeug umkehrte.

γ) Beim Anlaufen des Motors zum Start zeigte sich ebenfalls dieses Zusammen- und Wiederauseinandergehen der Fäden, die beim Abheben des Flugzeuges vom Erdboden meist aus dem Gesichtsfelde verschwanden, so daß dann, wie erwähnt, der rechte Faden bei entladenem Elektrometer auf den äußersten rechten Skalenteil eingestellt und nur der Stand des linken Fadens abgelesen wurde.

δ) Im Fluge hatte der über dem Flugzeug befindliche Kollektor *bei Vollgas* mit 1340—1400 Umdr./min eine um 1050—1250 Volt geringere Spannung als das Flugzeug. *Beim Drosseln des Motors* ging dieser Spannungsunterschied herunter und betrug für 1200 Umdr./min nur noch 850 Volt; bei weiterem Drosseln nahm die Spannung zwischen Kollektor und Flugzeug noch mehr ab. In genügend langem *Gleitflug* wurde die Spannungsdifferenz allmählich zu Null und nahm dann wieder zu, wobei das Vorzeichen sich umkehrte, bis man schließlich nur noch das natürliche Spannungsgefälle feststellen konnte. Ein Wiederanlaufen des Motors brachte in kurzer Zeit nach Umkehrung des Vorzeichens wieder die vorigen Spannungswerte hervor, so daß der Beobachter unmittelbar aus der am Elektrometer abgelesenen Spannung die Drehzahl hätte angeben können.

Alle drei untersuchten Motortypen (160 PS-Mercedes, 200- und 220 PS-Benz) zeigten dieselbe Aufladung dem Vorzeichen und auch der Größe nach. Die Abweichungen der bei den einzelnen Flügen erhaltenen Werte voneinander erklären sich leicht durch die verschiedene Feldgestaltung in der Umgebung

der benutzten Flugzeuge und aus der verschiedenene Höhe der Kollektoren über dem Flugzeuge. Ließ man aber bei einem Flugzeug den Kollektor stets in derselben Lage, so waren die (auch an verschiedenen Tagen gemessenen) Spannungswerte bei denselben Drehzahlen genau dieselben.

Von dem großen Beobachtungsmaterial geben wir in folgendem eine Auswahl der Beobachtungen von sieben Flügen wieder.

2. Flug.

4. IV. 1921 vorm. 10 Uhr in Johannisthal.

Flugzeug: Sablatnig-Limousine, Eindecker mit 220 PS-Benzmotor.

Führer: Limbach. *Beobachter*: Schlomka.

Elektrometer: Wulf 3735, Meßbereich 700 Volt.

Kollektor: Radioaktiver Kollektor Nr. I, schwebend nach unten ausgelassen.

Wetter: SW-Wind, Dunstgrenze in 700 m Höhe, darüber Cu.

Beobachtungen im Fluge:

Versuch Nr.	Zeit nach Start	Elektrometer	Drehzahl	Höhe üb. d. Boden	Bemerkungen
3	6 min 40 sec	0 Volt	1200 Umdr./min (gedrosselt)	580 m	Aufladung
	45	300			
	7 0	580			
	10	620			
		entladen			
4	7 15	0	„	580	Aufladung
	22	170			
	30	380			
	35	580			
		entladen			
5	8 0	380	„	580	Aufladung; Endwert über 1000 Volt
	20	580			
6	8 30	120	1400 Umdr./min (Vollgas)	600	Keine Aufladung; Schwankungen wegen Höhenänderungen des Kollektors
	40	170			
	48	165			
7	9 20	170	1280 Umdr./min (gedrosselt)	680	Aufladung
	28	260			
	35	300			
	45	380			
		entladen			

(Fortsetzung.)

Versuch Nr.	Zeit nach Start	Elektrometer	Drehzahl	Höhe üb. d. Boden	Bemerkungen
8	9 min 54 sec	460	1240 Umdr./min	680	Aufladung
	10 10	560	(gedrosselt)		
9	10 50	700	1400 Umdr./min	715	Entladung
	55	460	(Vollgas)		
	11 0	300			
	5	195			
	10	165			
12	14 30	700	1400 Umdr./min	700	Entladung
	33	580	(Vollgas nach		
	38	380	vorherigem		
	40	300	Drosseln)		
	45	220			
	55	195			
	15 3	185			
	15	150			
	25	150			Schwankungen wegen Höhenänderungen des Kollektors
	39	165			
	45	185			
	55	180			
	16 45	185		940	
	55	180			
	17 8	120	1410 Umdr./min	980	
13	18 0	150			
	8	170	(gedrosselt)		Aufladung
	17	260			
	25	340			
	30	380			
	38	465			
	52	580			
	58	660	1260 Umdr./min	940	Endwert über 1000 Volt

12. Flug.

2. XI. 1922 vorm. 11 Uhr in Staaken.

Flugzeug: L.V.G.-Doppeldecker mit 220 PS-Benzmotor.
Führer: Prof. K. Wegener. *Beobachter*: Schlomka.
Elektrometer: Wulf 4704, mit Hartgummi-Zusatz-Isolator.
Kollektor: RaTh-Kollektor (Nr. III) mit Starrbefestigung nach oben.
Wetter: W-Wind, FrCu, CiStr.

Beobachtungen: a) *Vor Start*: 840 Volt Ausschlag bei abgestelltem Motor. Bei positiver Konduktorladung gehen die Fäden zusammen, bei negativer gehen sie auseinander.

b) *Im Fluge*: Rechten Faden auf Skt. + 80 gestellt. Der linke geht bei Vollgas dann in 1—2 sec auf Skt. — 40 = 1250 Volt. Dreimal dasselbe Ergebnis. Bei positiver Konduktorladung erfolgt Auseinandergehen der Fäden.

c) *Landungsgleitflug*: Der sichtbare Faden geht langsam von Skt. — 40 über 0 auf + 10 bis + 20 = 650 bis 550 Volt zurück.

d) *Nach Landung*: Bei abgestelltem Motor 80 Skt. Gesamtausschlag = 390 Volt. Positive Konduktorladung bewirkt Zusammengehen der Fäden.

e) *Isolationsprüfung* (am folgenden Tage): Eine positive Aufladung des Systems (Elektrometer + Leitungsdraht + nicht laufender Wasserkollektor mit Starrbefestigung nach oben) auf 90 Volt ging in 2 min nur um 3 Volt herunter. Also sehr gute Isolation! In 2 min nur 3 Proz. Spannungsverlust über die beiden Tragflächenisolatoren, den Isolator des Kollektors, die Elektrometerbernstein-Isolierung und durch luftelektrische Zerstreuung.

17. Flug.

5. I. 1923 in Adlershof.

Flugzeug: RuC I (Doppeldecker) mit 160 PS-Mercedesmotor, Hallesches Universitätsflugzeug. Am *Auspuff* ist ein *Sieb* angebracht (Fig. 4).

Führer: Winter. *Beobachter*: Schlomka.

Elektrometer: Wulf 4704, auf Luftkissen befestigt.

Kollektor: RaTh-Kollektor (Nr. III) mit Starrbefestigung nach oben.

Beobachtungen: a) *Vor Start*: Bei abgestelltem Motor 102 Volt Ausschlag. Positive Konduktorladung hat ein Zusammengehen der Fäden zur Folge, negative ein Auseinandergehen. Bei kurzem Probelauf des Motors (Flugzeug noch an derselben Stelle): 218 Volt Ausschlag.

b) *Beim Start* (Vollgas, Flugzeug berührt noch die Erde) gehen die Fäden erst bis zum Nullpunkt zusammen, dann wieder auseinander.

c) *Im Fluge*: Rechten Faden auf Skt. + 80 gestellt. Linker Faden geht zuerst auf + 20 Skt. = 547 Volt,
dann auf ± 0 Skt. = 700 Volt,
schließlich auf — 40 Skt. = 1160 Volt.

Vorzeichenbestimmung: Konduktor positiv geladen: Fäden auseinander. Konduktor negativ geladen: Fäden zusammen.

d) *Landungsgleitflug*: Linker Faden geht langsam zurück auf Skt. + 50 = 247 Volt. Kurz vor der Landung beträgt der Fadenabstand nur noch 30 Skt. = 144 Volt. Beim Berühren des Erdbodens gehen die Fäden bis zum Nullpunkt zusammen.

19. Flug.

5. I. 1928 in Adlershof.

Flugzeug, *Beobachter*, *Elektrometer* und *Kollektor* wie beim 17. Flug. Am *Auspuff* kein Sieb.

Führer: Beckmann.

Beobachtungen: a) *Vor Start*: Bei abgestelltem Motor 134 Volt Ausschlag.

Bei + Ladung des Konduktors: Fäden gehen zusammen.
„ — „ „ „ : „ „ auseinander.

b) *Beim Start* (Vollgas, Räder berühren noch die Erde): Fäden gehen bis zum Nullpunkt zusammen und dann wieder auseinander.

c) *Im Fluge*: Rechten Faden auf Skt. + 80 gestellt. Linker Faden geht auf — 10 Skt. = 855 Volt.

Bei + Ladung des Konduktors: Fäden gehen auseinander.
„ — „ „ „ : „ „ zusammen.

Linker Faden geht bei:

1200 Umdr./min von — 10 Skt. = 855 Volt auf + 20 Skt. = 547 Volt
1340 „ „ + 30 „ = 345 „ „ — 20 Skt. = 1010 Volt
1200 „ „ — 20 „ = 1010 „ „ + 20 Skt. = 547 Volt
1340 „ „ + 20 „ = 547 „ „ — 20 Skt. = 1010 Volt.

Darauf in dichtem Nebel auch bei Vollgas nur 30 Skt. Fadenabstand = 144 Volt (Isolationsstörung!).

d) *Landungsgleitflug*: Fadenabstand 9—10 Skt. = 0 bis 15 Volt. Als kurze Zeit Gas gegeben wird, gehen die Fäden auf 80 Skt. = 390 Volt auseinander. Dieser Ausschlag geht bei weiterem Gleitflug wieder allmählich herunter.

Beim Berühren des Erdbodens erfolgt Zusammengehen der Fäden bis zum Nullpunkt.

20. Flug.

6. I. 1923 in Adlershof.

Flugzeug, Beobachter, Elektrometer und *Kollektor* wie beim 17. Flug.

Führer: Winter.

Beobachtungen: a) *Vor Start*: 92 Volt.

b) *Im Fluge*: Nach Verlassen des Erdbodens gehen die Elektrometerfäden in 60 sec von 0 auf 642 Volt.

Aufladezeit des RaTh-Kollektors (Nr. III): 3 sec.

Vorzeichenbestimmung:

Bei positiver Konduktorladung: Fäden gehen auseinander.
„ negativer „ „ „ zusammen.

Rechter Faden auf Skt. + 80 gestellt.

Bei *Vollgas*: Der linke Faden geht von +20 Skt. = 547 Volt auf − 25 Skt. = *1000 Volt* in 15 sec Kollektoraufladezeit: 4 Sek.

Bei *1200* und *1120* Umdr./min: + 10 Skt. = 855 Volt.
„ *Vollgas*: − 30 „ = 1055 „ .

c) *Gleitflug*: Die Fäden gehen bis zur Nullstellung zusammen; die Auspuffgase streichen auf den Kollektor.

d) *Nach Landung*: 272 Volt.

Bei + am Konduktor: Fäden zusammen.
„ − „ „ „ auseinander.

29. Flug.

7. IV. 1923 vorm. $11^h\,40$ in Adlershof.

Flugzeug: RuC I (Doppeldecker) mit 160 PS-Mercedesmotor, Hallesches Universitätsflugzeug.

Führer: Winter. *Beobachter*: Schlomka.

Elektrometer: Wulf 3735, auf Luftkissen.

Kollektor: RaTh-Kollektor (Nr. III) mit Starrbefestigung nach oben, 85 cm höher als die Auspuffmündung.

Die *Auspuffgase* müssen ein 1,85 m langes Ofenrohr, das 20 cm über der oberen Tragfläche angebracht ist, durchstreichen.

Beobachtungen: a) *Vor Start*: 90 Volt (vor der Halle). Bei positiver Konduktorladung erfolgt Zusammengehen, bei

negativer Auseinandergehen der Fäden. Bei abgestelltem und bei langsam laufendem Motor 308 Volt (auf dem Flugplatz). Positive Ladung des Konduktors bewirkt Zusammengehen der Fäden. Rechten Faden auf Skt. + 80 gestellt. Bei hoher Umdrehungszahl des Motors geht der linke Faden auf — 10 Skt. = 660 Volt. Negative Ladung des Konduktors läßt die Fäden zusammengehen.

b) *Im Fluge*:

Bei 1380 Umdr./min linker Faden auf — 70 Skt. = 1090 Volt.
„ 1200 „ „ „ „ — 30 „ = 800 „

c) *Gleitflug*: Die Fäden gehen allmählich zusammen.

30. Flug.

7. IV. 1923 nachm. 12^h 10 in Adlershof.

Flugzeug, Führer, Beobachter, Elektrometer und *Kollektor* wie bei Flug 29. Das Ofenrohr hinter dem Auspuff ist entfernt.

Beobachtungen: a) *Vor Start*: Rechten Faden auf + 80 Skt. gestellt. Der linke stellt sich dann (Motor läuft nicht) auf + 35 Skt. = 316 Volt.

b) *Im Fluge*:

Bei *Vollgas* linker Faden auf — 75 Skt. = 1120 Volt.
„ *1200 Umdr./min* „ „ „ + 40 „ = 280 „
„ *1400* „ „ „ „ — 10 „ = 660 „

bleibt dort etwa 30 Sek. und geht dann wieder auf — 75 Skt. = 1120 Volt. Flugzeug inzwischen gefallen. Um höher steigen zu können, Druck gepumpt; Benzinbehälter war undicht.

Bei *1400 Umdr./min* linker Faden auf — 70 Skt. = 1090 Volt
„ *1200* „ „ „ „ + 40 „ = 280 „

Bei *Vollgasgeben* (*1400 Umdr./min*) geht der linke Faden in 30 Sek. stetig wieder auf — 70 Skt. = 1090 Volt. Bei Drosseln auf *1200 Umdr./min* geht der linke Faden in 5 Sek. auf + 40 Skt. = 280 Volt. Bei *Vollgasgeben* wieder nach 3 Sek. auf — 10 Skt. = 660 Volt, nach 7 Sek. auf — 40 Skt. = 870 Volt.

d) Versuche zur Ausgleichung der Flugzeugeigenladung.

Als *Ursache der Flugzeugeigenladung* kommt die Reibung der Tragflächen oder des Propellers mit der umgebenden Luft

nicht in Betracht, da nach Versuchen von G. C. Simpson[1]) auch bei den vorkommenden Fluggeschwindigkeiten durch Anblasen von Holzstücken keine merkliche Aufladung eintritt. Spring[2]) erhielt zwar durch Anblasen einer Messingkugel mit trockener Luft eine Aufladung; jedoch ist deren Höhe von viel geringerer Größenordnung als die im Flugzeug beobachtete. Wir erhielten beim Beblasen von Holzstücken mit Wind von 40—50 m/sec Geschwindigkeit im Höchstfalle eine Aufladung des Holzes auf 9 Volt.

Auch der Magnet des Motors kann keine Quelle der Flugzeugeigenladung sein, da die von ihm erzeugten Elektrizitätsmengen sich gegenseitig ausgleichen.

Veranlaßt durch Benzinbrände in chemischen Wäschereien und durch Explosionen von Benzintanks, hat man die elektrische Erregbarkeit von Benzin im allgemeinen[3]) und insbesondere die Aufladung der Auffang- und Ausströmgefäße von Benzin untersucht, das unter Druck aus feinen Öffnungen ausfließt.[4]) Die hierbei festgestellten Aufladungen des Benzins oder der Gefäße gehen bis zu 3000 Volt. Es könnte also vielleicht das aus dem Zerstäuber kommende Benzin zur Flugzeugaufladung beitragen, was aber unwahrscheinlich ist, da beim Vergasen und Verbrennen das Benzin in so innige Berührung mit den Metallteilen kommt, daß sich die beiden entgegengesetzten Ladungen wohl wieder vereinigen.

Ferner hat man auch bei ausströmendem Wasserstoff hohe Aufladungen festgestellt[5]), die eine Ursache für die Aufladung von Ballonen bei ihrer Füllung sind. Für die Entstehung dieser Ladungen ist das Vorhandensein staubförmiger Ver-

---

1) H. Gerdien, Jahrbuch der Wiss. Ges. f. Flugtechnik 2. S. 179. 1914.

2) W. Spring, Bull. de l'acad. roy. de Belg. (3) 4. S. 23. 1882.

3) M. Richter, Die Benzinbrände in den chemischen Wäschereien. Berlin 1893; Just, Zeitschr. f. Elektrochemie 10. S. 202. 1904.

4) M. Richter, Die chem. Industrie 35. S. 833. 1912; F. Dolezalek, Ebenda, 35. S. 166. 1912; 36. S. 33. 1913; D. Holde, Ber. d. D. Chem. Ges. 47. S. 3239. 1914; Zeitschr. f. Elektrochemie 22. S. 1 u. 195. 1916; Verh. d. D. Physik. Ges. 21. S. 465. 1919.

5) W. Nusselt, Zeitschr. d. Ver. D. Ing. 66. S. 203. 1922; P. Pothmann, Ebenda, 66. S. 938. 1922; Zeitschr. f. Flugtechnik u. Motorluftschiffahrt 13. S. 120. 1922; F. Ritter, Zeitschr. f. techn. Physik 3. S. 222. 1922.

unreinigungen des Gases notwendige Bedingung. Ähnlich werden auch beim Flugzeugmotor die *Auspuffgase*, die an nicht gasförmigen Fremdkörpern in fein verteiltem Zustande (Ruß, Öl) reich sind, *durch Reibung die Flugzeugaufladung bewirken.*

Jedenfalls muß, da das Flugzeug positiv elektrisch geladen ist, die negative Ladung mit den Auspuffgasen weggeführt werden.

Das konnten wir auch durch *Versuche* bestätigen. Der Motor des Flugzeugs lief in der Halle, und die Abgase mußten entweder durch ein isoliertes Drahtnetz oder Messingrohr streichen oder wurden in einem kannenförmigen Gefäß aufgefangen. Es luden sich dann

Drahtnetz	bei	600	Umdr./min	auf	60	Volt	neg.
„	„	1060	„	„	105	„	„
Messingrohr	„	1010	„	„	90—105	„	„
Auffanggefäß	„	600 u. 1020	„	„	60— 90	„	„

Die Auspuffgase waren also tatsächlich negativ elektrisch geladen. Der Aufladevorgang des Flugzeugs besteht daher (mindestens zum Teil) in der Ablösung negativ geladener Abgase vom Flugzeug.

Da beim Durchstreichen eines Siebes die Aufladung des ausströmenden Wasserstoffes abnimmt (F. Ritter, a. a. O.), so vermuteten wir, daß sich auch in unserem Falle die negative Ladung der Auspuffgase zum Flugzeug zurückleiten lassen würde, um so einen Ausgleich der positiven Flugzeugladung herbeizuführen. Zu diesem Zwecke brachten wir am Auspuff ein Drahtnetz an, durch das die Auspuffgase streichen mußten (Fig. 4, Flug 17) oder leiteten die Abgase durch ein 1,85 m langes Ofenrohr (Flug 29). Beide Anordnungen hatten jedoch keinen Einfluß auf die Höhe der Flugzeugeigenladung.

Deshalb versuchten wir, die Aufladung durch *Ausgleicher* zu beseitigen, die wir metallisch mit dem Motor verbanden und während des Fluges 1 m unterhalb des Flugzeuges hinausbrachten. Es wurden als Ausgleicher benutzt der Dreidüsenzerstäuber, der RaTh-Kollektor und ein kleiner stromlinienförmiger Wasserkasten mit zwölf seitlichen Öffnungen an der Stelle größten Querschnitts. Das Wasser floß diesem Kasten durch das Rohr, an dem er hinuntergeschoben wurde, aus einem im Beobachterraum befindlichen Wassersack zu.

Auch hierdurch nahm die Höhe der Flugzeugladung meistens gar nicht, in einzelnen Fällen nur eben merklich ab. Der Grund für den negativen Erfolg dieser Ausgleicherversuche ist der, daß der *Ladestrom des die Ladung bewirkenden Prozesses groß ist gegenüber dem von den Ausgleichern gelieferten Entladestrom.*

Eine Überschlagsrechnung bestätigt das: Den Leitwert des RaTh-Kollektors hatten wir zu $4 \cdot 10^{-11}$ Amp./Volt erhalten (Abschnitt I 3c, am Schluß), den des Dreidüsenzerstäubers zu höchstens $5 \cdot 10^{-11}$ Amp./Volt (Abschnitt I 3d, am Schluß). Auch sonst schon untersuchte Kollektoren haben ähnliche Leitwerte. So beträgt der des Lutzeschen Wasserkollektors mit Saug-Druckzerstäubung nach Messungen von Fuhrmann bei guter Zerstäubung $4 \cdot 10^{-11}$ Amp./Volt. Für Wassertropfkollektoren findet man $1-2 \cdot 10^{-11}$ Amp./Volt.[1])

Im günstigsten Falle kann man also bei den bisher verwendeten Ausgleichern einen Leitwert von $5 \cdot 10^{-11}$ Amp./Volt ansetzen.

Bei unsern Flugversuchen waren die Ausgleicher so tief unter das Flugzeug gesenkt worden, daß der Punkt, an dem sie sich befanden, eine Spannung von etwa 100 Volt gegen das Flugzeug besaß. Der über den Ausgleicher fließende Entladestrom war also höchstens: $5 \cdot 10^{-11}$ Amp./Volt $\times$ 100 Volt $= 5 \cdot 10^{-9}$ Amp.

Der Ladestrom eines Flugzeugmotors beträgt aber nach Fuhrmanns Messungen bei 820—1120 Umdr./min $6-10 \cdot 10^{-8}$ Amp.

In 5—30 Sek. nach einer Änderung der Drehzahl ist die Aufladung beendet und das Flugzeug hat die der Drehzahl des Motors entsprechende Grenzspannung V_∞ angenommen. Dann wird die gesamte vom Motor gelieferte Elektrizitätsmenge in die Atmosphäre abgeführt (vgl. Abschnitt II 1), zum kleinen Teil durch luftelektrische Zerstreuung (i_{W_z}), zum größten Teil durch die Auspuffgase, deren Entladestromstärke (i_{W_4}) dann also $6-10 \cdot 10^{-8}$ Amp. beträgt.

Das Hinzufügen eines Ausgleichers bedeutet, daß eine neue Stromkomponente i_{W_4} zu dem bisherigen Verluststrom hinzutritt. Dem entspricht also eine Vergrößerung von i_W,

1) E. v. Schweidler, Wiener Akad. Ber. (IIa) 107. S. 226. 1898; V. Conrad, Wiener Akad. Ber. (IIa) 111. S. 339. 1902.

d. h. eine Verkleinerung von W, womit nach der Gleichung $V_\infty = i_L \cdot W$ eine Verkleinerung von V_∞ verbunden sein müßte.

Tatsächlich zeigte sich nun auch beim Hinausschieben der Ausgleicher im Fluge mitunter eine kleine Abnahme der Spannung zwischen Meßkollektor und Flugzeug, meistens hatte der Kollektor jedoch keinen Einfluß, was nach den vorstehenden Zahlen ja auch begreiflich ist, da die über den Ausgleicher fließende Entladestromstärke nur etwa 5 Proz. der Ladestromstärke beträgt.

Allgemein ist auch klar, daß man durch derartige Ausgleicher, wenn man ihren Leitwert durch Verstärkung der radioaktiven Präparate oder günstigere Gestaltung vergrößert oder mehrere Ausgleicher zugleich verwendet, die Flugzeugeigenladung zwar um einen gewissen Betrag herabsetzen kann, daß aber eine *vollkommene Ableitung der Eigenladung durch Ausgleicher grundsätzlich unmöglich* ist, so lange der Aufladeprozeß andauert.

Denn die Motorladestromstärke i_L ist bei bestimmter Drehzahl konstant, d. h. unabhängig von der Höhe der Eigenladung des Flugzeuges. Die Entladestromstärke des Ausgleichers ist aber veränderlich, nämlich das Produkt des konstanten Leitwerts λ und der variabeln Spannungsdifferenz zwischen dem mit dem Ausgleicher leitend verbundenen System und dem Luftpunkte, an dem sich der Ausgleicher befindet. Die Wirkung des Ausgleichers nimmt also proportional der Spannung ab, die er beseitigen soll.

Zur vollkommenen Vermeidung der Aufladung ($V_\infty = 0$) müßte $W = 0$ gemacht werden, was sich natürlich nicht ausführen läßt. In Wirklichkeit kann man so nur eine *Annäherung an die vollkommene Ausgleichung* erreichen, was allerdings für Messungen des luftelektrischen Spannungsgefälles noch nicht genügt, wenn auch eine gefährliche Höhe der Aufladung auf diese Weise vermieden werden kann.

Würde man z. B. einen 10 mal so stark wirkenden Ausgleicher (oder 10 Stück von je $5 \cdot 10^{-11}$ Amp./Volt) verwenden und bis zu einem Punkte hinunterlassen, der eine um 1000 Volt niedrigere Spannung besäße als das Flugzeug, so würde zwar zunächst ein Entladestrom von $5 \cdot 10^{-7}$ Amp. über den Aus-

gleicher fließen. Dadurch würde ein Teil der Flugzeugeigenladung beseitigt und der Spannungsunterschied zwischen Ausgleicher und Flugzeug verringert werden, infolgedessen auch der diesem Spannungsunterschied proportionale Entladestrom abnehmen, bis er unter den Wert des Motorladestroms gesunken wäre. Das träte ein, wenn die durch den Ausgleicher gehende Niveaufläche eine um 200—120 Volt tiefere Spannung besäße als das Flugzeug selber.

Dieses in der Umgebung von Flugzeugen von ihrer Eigenladung herrührende elektrische Feld ließe sich zwar prinzipiell durch noch stärker wirkende Ausgleicher noch weiter verkleinern; praktisch wird man jedoch so stark wirkende Ausgleicher kaum verwenden.

Zudem haben unsere Flugzeugmessungen gezeigt, daß das von der Eigenladung herrührende Spannungsgefälle in der Nähe des Flugzeuges 2000 Volt/m nie überschreitet. Größere Spannungsgefälle (etwa durch Gewitter verursacht) können mit einem Ausgleicher stets auf diesen gefahrlosen Wert herabgedrückt werden, so daß, wenn es sich etwa um ein *Luftschiff* handelt, eine *Zündungsgefahr durch elektrische Entladung ausgeschlossen ist.* Der Ausgleicher muß jedoch an einer Stelle angebracht werden, an der ein verhältnismäßig starkes elektrisches Feld herrscht, und muß einen möglichst großen Leitwert besitzen, um plötzlich auftretende große Spannungsdifferenzen schnell beseitigen zu können.

Das dann aber noch nahe am Flugzeuge vorhandene Spannungsgefälle übertrifft das natürliche luftelektrische um ein Vielfaches und ändert dazu seinen Wert mit der Motordrehzahl, so daß das Flugzeug zur Messung des luftelektrischen Spannungsgefälles mit *einem* Meßkollektor und zusätzlichen Ausgleichern nicht zu verwenden ist.

Man wird dieses Ziel aber wohl mit einer komplizierteren Apparatur erreichen, wenn man nach einem Vorschlage von M. Dieckmann im Flugzeuge *zwei* Meßkollektoren in verschiedenem Abstande benutzt. Kennt man nämlich durch Modellmessungen in einem künstlichen elektrostatischen Felde die Feldgestaltung um ein Flugzeug herum, wenn dieses ungeladen ist und bestimmte Eigenladungen besitzt, so genügen gleichzeitige Messungen im Fluge mit zwei Kollektoren zur Bestimmung der Eigenladung des Flugzeugs und des un-

gestörten luftelektrischen Spannungsgefälles am Orte des Flugzeugs. Ähnlich haben bereits früher Börnstein[1]) und Tuma[2]) im Freiballon 3 und 4 Meßkollektoren verwendet, um zugleich die Eigenladung des Ballons und das ungestörte luftelektrische Spannungsgefälle zu messen.

Ein gangbarer Weg zur vollkommenen Beseitigung der Flugzeugeigenladung und damit zur Messung des luftelektrischen Spannungsgefälles mit nur einem Meßkollektor scheint uns nur in der Richtung zu liegen, daß man einen von der Höhe der Aufladung unabhängig wirkenden Ausgleicher schafft, durch Verhinderung des Entweichens geladener Abgase oder durch Vermeidung des elektrizitätserregenden Vorgangs im Motor selbst.

e) Eigenpotential des Flugzeugs.

Bei der Messung der Höchstaufladung eines Motors am Stand gibt V_∞ die Spannung des Motors gegenüber der Erde an. Die entsprechende Größe für ein Flugzeug in der Luft stellt dessen *Eigenpotential* dar. Aus der gemessenen Spannungsdifferenz Flugzeug gegen Kollektor kann man (mit oder ohne Berücksichtigung des luftelektrischen Spannungsgefälles am Orte des Flugzeugs) dieses Eigenpotential annähernd berechnen und daraus durch Multiplikation mit der Kapazität des Flugzeuges die auf ihm vorhandene freie Elektrizitätsmenge bestimmen.

Nach einer auf Grund der Potentialtheorie angefertigten überschlägigen Zeichnung des Verlaufs der Niveauflächen muß das Flugzeug auf 3000—10000 Volt aufgeladen sein, damit zwischen ihm und einem 1 m über der Auspuff-Horizontalebene befindlichen Meßkollektor die von uns gemessenen Spannungsdifferenzen von 1000—2000 Volt herrschen. Bei einer Flugzeugkapazität von 1000 cm (nach unsern Messungen; vgl. Abschnitt II 3d, Fußnote) würde demnach auf dem Flugzeuge eine freie Elektrizitätsmenge von $^1/_3$ bis $1 \cdot 10^{-5}$ Coulomb vorhanden sein.

Genauere Werte des Eigenpotentials erhält man, wenn man ein Flugzeugmodell so weit auflädt, daß zwischen dem Kollektorpunkt und dem Flugzeug das bei den Flügen ge-

1) R. Börnstein, Wied. Ann. d. Phys. 62. S. 680. 1897.
2) J. Tuma, Wiener Akad. Ber. (IIa) 108. S. 227. 1899.

messene Spannungsgefälle herrscht. Zur Berücksichtigung des luftelektrischen Spannungsgefälles hat man das aufzuladende Modell noch in ein künstliches elektrostatisches Feld zu bringen, das an Stärke dem natürlichen luftelektrischen Felde entspricht.

f) Abhängigkeit der Selbstaufladung von der Motorleistung.

Für die Abhängigkeit der Selbstaufladung von der Leistung des Motors erhält man folgendes Bild:

Aus den Fuhrmannschen Messungen kann man folgern, daß die *Ladestromstärke* i_L zunächst mit der Motorbelastung B

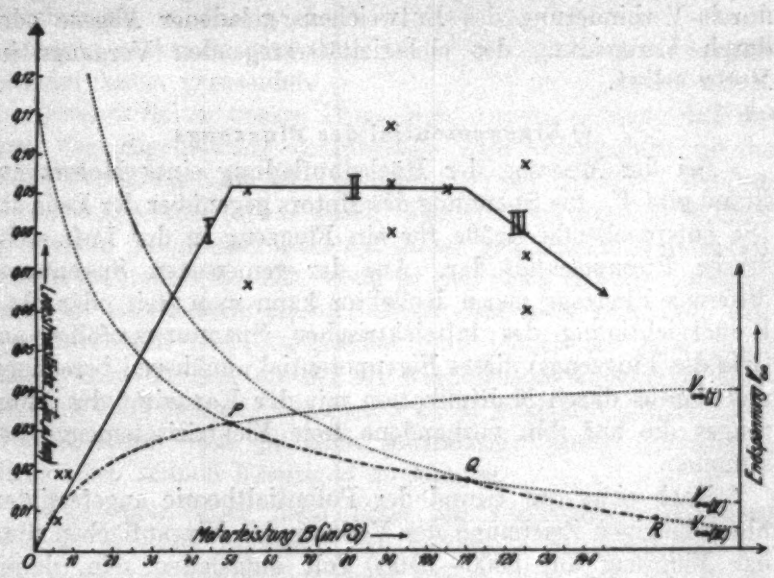


Fig. 6.

wächst und dann nach flachem Maximum wieder abnimmt; in Fig. 6 bezeichnen die kleinen Kreuze die gemessenen Werte; die angegebenen Koordinatenmaßstäbe gelten nur hierfür. Die Streuung der Punkte, verursacht durch die wechselnden Werte des Widerstandes der Isolatoren, ist ziemlich groß. In erster Annäherung kann man einen aus drei aneinander gesetzten Geraden bestehenden Linienzug als schematische Darstellung des Ladestrom-Belastungsdiagrammes annehmen. Diese drei Geraden I, II und III sind in Fig. 6 eingezeichnet; die Neigung der Geraden III ist für die folgende Berechnung von geringem Einfluß.

Da die Leitfähigkeit der Auspuffgase mit zunehmender Belastung größer wird (die Auspufftemperatur nimmt bei Fuhrmanns Messungen von 50 auf 220° zu), der Widerstand W_3 der Gase also kleiner, so kann man als ersten Anhalt W_3 umgekehrt proportional der Belastung B annehmen, also

$$W_3 = \frac{b}{B}$$

setzen. Daß das Endergebnis sich auch bei Annahme einer andern negativen Potenz von B nicht wesentlich ändert, ist leicht einzusehen.

Den Verlauf der *Endspannung* V_∞ in Abhängigkeit von der Motorleistung erhält man mit den früheren Ansätzen (Abschnitt II 1) aus der Gleichung $V_\infty = i_L \cdot W$ durch folgende Überlegung:

Für den gesamten „Isolationswiderstand" W gilt:

$$\frac{1}{W} = \frac{1}{W_1} + \frac{1}{W_2} + \frac{1}{W_3}, \quad \text{also } W = \frac{W_1 \cdot W_2 \cdot W_3}{W_1 \cdot W_2 + W_1 \cdot W_3 + W_2 \cdot W_3}.$$

Mit der Annahme $W_3 = \frac{b}{B}$ wird

$$W = \frac{b \cdot W_1 \cdot W_2}{B \cdot W_1 \cdot W_2 + (W_1 + W_2) b}.$$

Die Gleichungen der drei Geraden I, II und III für i_L in Fig. 6 mögen lauten:

I′) $i_L = a \cdot B$, d. h. i_L nimmt proportional B zu;

II′) $i_L = c$, d. h. i_L ist konstant;

III′) $i_L = e - d \cdot B$, d. h. i_L nimmt proportional der Zunahme von B ab.

Setzt man diese Werte von i_L und den Wert von W in die Gleichung $V_\infty = i_L \cdot W$ ein und zieht die Konstanten in die Werte C_1, C_2, C_3, C_4 zusammen, so erhält man:

(I″) $$V_\infty = \frac{a \cdot B \cdot b \cdot W_1 \cdot W_2}{B \cdot W_1 \cdot W_2 + (W_1 + W_2) b} = \frac{a \cdot C_1 \cdot B}{B \cdot C_2 + C_3};$$

(II″) $$V_\infty = \frac{c \cdot b \cdot W_1 \cdot W_2}{B \cdot W_1 \cdot W_2 + (W_1 \cdot W_2) b} = \frac{c \cdot C_1}{B \cdot C_2 + C_3};$$

(III″) $$V_\infty = \frac{(e - d\,B) b \cdot W_1 \cdot W_2}{B \cdot W_1 \cdot W_2 + (W_1 + W_2) b} = \frac{C_4 - C_1 \cdot d \cdot B}{B \cdot C_2 + C_3}.$$

Das sind die Gleichungen von drei Hyperbeln, deren hier in Betracht kommende Kurventeile in Fig. 6 punktiert eingezeichnet sind.

Entsprechend den drei Geraden I, II und III ist die Kurve V_∞ (I) nur vom Nullpunkt O bis zum Punkte P, V_∞ (II) von P bis Q, V_∞ (III) von Q ab zu nehmen. Man erhält so den strichpunktierten Verlauf $O\,P\,Q\,R$ für V_∞, der besagt, daß die Endspannung eines sich selbst aufladenden Motorluftfahrzeuges mit zunehmender Motorbelastung zunächst ansteigt und nach Überschreitung eines Maximums wieder abnimmt. V_∞ verschwindet erst für $i_L = 0$.

Dieser aus den Fuhrmannschen Messungen abgeleitete schematische Verlauf von V_∞ entspricht vollkommen unseren Flugzeugbeobachtungen und auch den Dieckmannschen Messungen: Bei Flug 5—30 befanden wir uns auf dem aufsteigenden Teil der V_∞-Kurve von O bis P: Zunahme der beobachteten Endspannung mit Zunahme der Motordrehzahl, Abnahme der Spannung mit Abnahme der Drehzahl. Bei Flug 3 und 4 hatten wir gerade das Übergangsgebiet der Kurve bei P: bald Zunahme, bald Abnahme der Endspannung mit Zunehmender Drehzahl. Bei Flug 1 und 2 waren wir auf dem abfallenden Teil $P\,Q\,R$: Mit zunehmender Drehzahl Abnahme der Spannung und umgekehrt. Dieckmann befand sich ebenfalls mit seinem Fahrradmotor auf diesem absteigenden Teil der V_∞-Kurve: das erreichte Endpotential sank mit wachsender Drehzahl.

Über die Höchstaufladung eines bestimmten Motors läßt sich von vornherein nichts bestimmtes sagen, da die Ausgleicherwirkung der Abgase von der Anordnung des Auspuffs und von der Motorstärke abhängt. Im allgemeinen befindet man sich bei den im Fluge üblichen Drehzahlen für stärkere (220 PS) Motoren auf dem absteigenden Teil der V_∞-Kurve, für schwächere (160 PS) Motoren auf dem ansteigenden Teil.

Ergebnis der Arbeit.

Es ist ein brauchbares Verfahren zur Messung elektrischer Spannungen von Flugzeugen und Luftschiffen aus entwickelt und erprobt worden. Die Messungen im fliegenden Flugzeuge ergaben, übereinstimmend mit früheren Laboratoriumsmessungen, eine beträchtliche positive Selbstaufladung des Motors und negative Ladung der Auspuffgase. Die Höhe dieser Ladung des Flugzeugs hängt von der Motorleistung ab.

Eine Beseitigung der Flugzeugeigenladung durch Ausgleicher ist möglich in einem für technische Zwecke (Zündungsgefahr von Luftschiffen) genügenden Maße. Zur ungestörten Messung des luftelektrischen Spannungsgefälles jedoch läßt sich das Flugzeug seiner Selbstaufladung wegen nicht verwenden, wenn man sich auf die einfache Anordnung mit nur einem Meßkollektor und Ausgleichern beschränkt.

Die Kosten dieser Arbeit wurden hauptsächlich von der *Aerophysikalischen Stiftung Halle* getragen; einen Zuschuß gewährte auch die *Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft.* Aus dem *Physikalischen Institut* und dem *Laboratorium für angewandte Physik* der Universität Halle wurden Instrumente und andere Einrichtungen benutzt.

Halle a. S., im Mai 1924.

(Eingegangen 4. Juni 1924.)

4. *Über Ausleuchtung der Phosphore durch magnetische und elektrische Felder;* von E. Rupp.

(Aus dem Radiologischen Institut der Universität Heidelberg.)

Das Abklingen des Leuchtens eines erregten Phosphors läßt sich bekanntlich beschleunigen durch Erhitzen des gesamten Phosphorpräparats — *Austreiben* — oder durch Bestrahlung des aufgespeicherten Phosphorlichtes mit nicht erregendem Licht — *Ausleuchten* —. Der Vorgang des Ausleuchtens besteht nicht in einer Erwärmung des gesamten Phosphormaterials, sondern infolge verstärkter Absorption des nicht erregenden Lichtes in den erregten Phosphorzentren wird eine molekülarlokale Temperaturerhöhung[1]) dieser Zentren hervorgerufen; der Phosphor klingt schneller ab. Neuerdings haben die Hrn. Gudden und Pohl[2]) eine Ausleuchtung des erregten Phosphors bei Anlegen eines hohen elektrischen Feldes gefunden. Hr. F. Schmidt[3]) hat diese Ausleuchtung quantitativ untersucht und die dabei zutage getretenen Verhältnisse weitgehend erklären können durch Zurückführung der Ausleuchtung durch das elektrische Feld 1. auf eine Bewegungsänderung der Elektronen in den Zentren und 2. auf eine Drehung der polarisierten Paare Metallatom — aufspeicherndes Atom. In vorliegender Untersuchung wird ein *Ausleuchten* der Phosphore *durch hohe magnetische Felder* nachgewiesen und zugleich wird diese Ausleuchtung auf ihren Zusammenhang mit der Ausleuchtung im elektrischen Felde untersucht, wobei eine weitgehende Analogie beider Arten der Ausleuchtung hervortrat. Daraus und aus einer hierbei festgestellten *Polarisation des ausgeleuchteten Phosphorlichts* konnten Schlüsse auf den Mechanismus der Ausleuchtung im elektrischen und magnetischen Felde gezogen werden.

1) Vgl. hierüber P. Lenard, Über Ausleuchtung und Tilgung der Phosphore durch Licht. Heidelb. Akad. 1917 und 1918.

2) B. Gudden u. R. Pohl, Zeitschr. f. Phys. 2. S. 192. 1920.

3) F. Schmidt, Ann. d. Phys. 70. S. 161. 1923.

A. Ausleuchtung durch magnetische Felder.

Zur Untersuchung der Phosphore in magnetischen Feldern stand ein großer Weißscher Elektromagnet mit Wasserkühlung zur Verfügung[1]), der die hierzu nötigen hohen Feldstärken, bis 45000 Gauss, wenigstens für kürzere Zeiten herzustellen gestattete. Die Feldstärke wurde mit einer Lenardschen Wismutspirale gemessen, wobei besonders die von Hrn. Lenard[2]) ausgebildete akustische Wechselstrommethode bei kurzen Einschaltzeiten schnelle Messungen erlaubte. Der Durchmesser der Polfläche betrug 10 mm, beide Pole konnten auf 1 mm, bzw. 4,5 mm Abstand genau eingestellt werden. Der Zwischenraum zwischen den Polen wurde mit dem zu untersuchenden Phosphorpulver gefüllt. In unmittelbarer Nähe der Pole befand sich ein Kondensator mit *einer* Meßrinne zur gleichzeitigen Untersuchung der Ausleuchtung im elektrischen Felde. Die Meßrinne hatte dabei eine Breite gleich dem Polabstand, eine zur okularen Helligkeitsvergleichung unerläßliche Bedingung. — Von Phosphoren wurden untersucht: ZnSCu α mit verschiedenem Metallgehalt und ZnSMn α, da nur diese Phosphore beobachtbare Ausleuchtung im elektrischen Felde zeigen. Erregt wurde der Phosphor mit Nernstlicht durch V.U.V.-Glas.

I. Über die Wirkung magnetischer Felder auf das Abklingen.

Die folgenden allgemeinen Beobachtungen sind parallel der Untersuchung des Hrn. F. Schmidt[3]) mit elektrischen Feldern aneinandergereiht.

Zunächst zeigte sich, daß in mäßig großen Magnetfeldern keine Einwirkung des Feldes auf das Leuchten des Phosphors beobachtbar ist. *Erst* bei Feldern *von 20000 Gauss an* war mit gut ausgeruhtem Auge eine Wirkung beobachtbar, die aber auch bei den höchst verwendbaren Feldstärken — 45000 Gauss — weit hinter der bei Ausleuchtung im elektrischen Felde von 10000 Volt/cm beobachtbaren zurückblieb.

---

1) Gebaut von M. Kohl, Dresden, von der Notgemeinschaft d. W. dem radiologischen Institut zur Verfügung gestellt, wofür hier auch im Namen der Institutsleitung bester Dank ausgesprochen sei.

2) P. Lenard, Wied. Ann. **39**. S. 620. 1890.

3) A. a. O. S. 165ff.

1. *Bei Anschalten eines magnetischen Feldes während der Abklingung* eines ZnS-Phosphors tritt eine *kurzdauernde Ausleuchtung* ein. Vorgang ganz analog wie im elektrischen Felde.[1])

Der Phosphor zwischen den 4,5 mm entfernten Polen und ein gleich breites Präparat außerhalb des Magnetfeldes klingen nach Schluß der gemeinsamen Erregung gleichmäßig ab. Eine bestimmte Zeit, z. B. 2 Min., nach Schluß der Erregung wird der Strom des Magnetfeldes von 25000 Gauss angeschaltet, dann beginnt der Phosphor im Felde deutlich heller zu werden als der normal abklingende; er erreicht rasch das Helligkeitsmaximum und sinkt in kurzer Zeit merklich auf die Helligkeit des ungestört abklingenden Phosphors herab. Der Anstieg zur größten Helligkeit geht nicht so schnell vor sich wie bei der Ausleuchtung im elektrischen Felde, was unzweifelhaft daran liegt, daß das magnetische Feld einige Zehntelsekunden bis zur vollen Ausbildung braucht. Läßt man das Feld jedesmal nur wenige Sekunden anliegen, so läßt sich das *Ausleuchten ein- bis zweimal wiederholen*, jedoch mit wesentlich verminderter Intensität. Dieses Ausleuchten eines ZnCu-Phosphors bei 30000 Gauss ist in Fig. 1 nach geschätzten Intensitäten dargestellt. Abszisse ist die Zeit nach Schluß der Erregung.

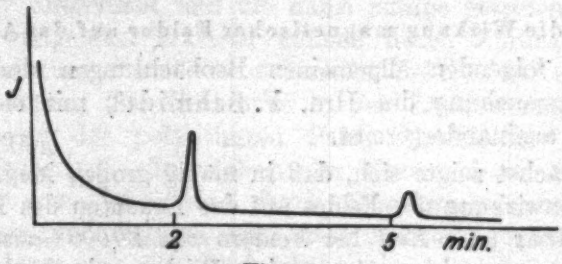


Fig. 1.

Änderung der Feldrichtung wirkt in gleicher Weise wie Wiedereinschalten der ursprünglichen Stromrichtung. Hat man die Ausleuchtung durch wiederholtes Anlegen derselben Feldrichtung zum Verschwinden gebracht — mehr als drei-

1) Die Ausleuchtung wird nicht etwa durch Erwärmen der Polschuhe hervorgerufen, wie durch Kontrollversuche mit Luftspalt zwischen Polschuh und Präparat sich feststellen ließ.

maliges Aufleuchten konnte nie festgestellt werden —, so war sie auch nach Umkehr der Feldrichtung nicht mehr beobachtbar. Wahrscheinlich liegt jedoch hierin kein Fehlen der Analogie zum elektrischen Felde vor, wo man bereits verschwundene Ausleuchtung durch Feldumkehr sofort wieder erhält, sondern die an sich schon geringe Helligkeit der Ausleuchtung im magnetischen Felde ist bei der notwendigerweise erst später vorzunehmenden Feldumkehr schon so weit gesunken, daß das Auge keinen Unterschied in der überhaupt schon recht gering gewordenen Helligkeit des Abklingens mehr wahrnehmen kann.

War das Magnetfeld längere Zeit eingeschaltet, so konnte ein wiederholtes Aufleuchten nicht beobachtet werden.

Ob beim Abschalten des magnetischen Feldes nach erstmaliger Ausleuchtung eine Erhellung des Phosphors auftritt, war nicht entscheidbar, eine solche ist auch beim elektrischen Felde nicht bekannt, wenn das elektrische Feld nur kurze Zeit anliegt. Klingt hingegen der Phosphor unter Wirkung eines elektrischen Feldes ab, so tritt bei Wegnehmen des Feldes eine nachdauernde Ausleuchtung ein. Eine solche Ausleuchtung war mit magnetischem Felde nicht beobachtbar, wohl weil sie unter den Helligkeitswert des abklingenden Leuchtens fällt. Das Herabsinken der Helligkeit des Abklingens verursacht auch, daß *Zentren längerer Dauer scheinbar stärker ausgeleuchtet* werden als solche kürzester Dauer, eine Tatsache, die Hr. Schmidt[1]) für das elektrische Feld eingehend besprochen hat. So konnte für Zentrendauern unter 1 Min. nach Schluß der Erregung auch mit Feldern von 40000 Gauss keine Ausleuchtung sicher beobachtet werden.

2. Die *Helligkeit der Ausleuchtung durch ein magnetisches Feld* zu einer bestimmten Zeit nach der Erregung *steigt mit wachsender Feldstärke*. Analog wie für elektrisches Feld. Die Helligkeitszunahme bewegt sich jedoch in mäßigen Grenzen, da eine Magnetfeldänderung bei sichtbarer Ausleuchtung nur auf das Doppelte — von 20000—40000 Gauss — möglich ist, während das elektrische Feld leicht auf das Zehnfache gesteigert werden kann. Der kleinste Wert des Magnetfeldes, bei dem sich noch Ausleuchtung beobachten ließ, betrug

1) A. a. O. S. 171.

17200 Gauss für ZnCu α 5 Min. nach Schluß der Erregung. Die Ausleuchtung mit 18000—22000 Gauss ließ sich bei ZnCu leichter beobachten als für ZnMn, da die grüne α-Bande des ersteren Phosphors ziemlich im physiologischen Helligkeitsmaximum des Auges liegt. Trotzdem mag die Energie des ausgeleuchteten Lichtes der ZnMn-Phosphore größer sein als bei den ZnCu-Phosphoren, da diese bei Zimmertemperatur von ihrem oberen Momentanzustand nicht allzuweit entfernt sind.

II. Über die Wirkung magnetischer Felder auf die Erregung der Phosphore.

Wird ein Phosphor in einem elektrischen Felde erregt und nach Schluß der Erregung während der Abklingung das Feld aufgehoben, so tritt eine kurzdauernde Ausleuchtung ein.[1]) Diese Erscheinung läßt sich auch *im magnetischen Felde* beobachten — bei ZnMn etwas deutlicher als bei ZnCu —, besonders wenn man den Phosphor durch eine Lupe betrachtet, doch ist das Aufleuchten bei 30000 Gauss so schwach, daß eine messende Verfolgung der Erscheinung ausgeschlossen scheint. Felder von 40000 Gauss konnten wegen zu befürchtender starker Erwärmung des Magneten nicht so lange als zur Untersuchung nötig gewesen wäre, angeschaltet werden. Die Intensität des Aufleuchtens nach Erregung im elektrischen Felde setzt erst bei höherer Feldstärke ein als diejenige beim Anlegen eines elektrischen Feldes während der Abklingung[2]), so daß, um erstere bei Magnetfeldern deutlich meßbar zu erhalten, in der Tat Felder von weit über 40000 Gauss nötig wären.

B. Vergleichende Beobachtungen zwischen elektrischer und magnetischer Ausleuchtung.

Bei der äußerst geringen Helligkeit der Ausleuchtung im magnetischen Felde scheint eine durchgreifende photometrische Untersuchung ausgeschlossen. Auf Grund der eingehenden Messungen Hrn. F. Schmidts konnte jedoch eine vergleichende Untersuchung der elektrischen und magnetischen Ausleuchtung während des Abklingens des erregten Phosphors durchgeführt werden. Dabei wurde der Phosphor

1) F. Schmidt, a. a. O. S. 173.
2) A. a. O. S. 188. Fig. 8.

in möglichst gleicher Dicke zwischen die Magnetpole und in den bereits erwähnten Kondensator gleicher Breite eingefüllt und das elektrische Feld am Kondensator so eingestellt, daß zu einer bestimmten Zeit nach Schluß der Erregung die *Intensität des Aufleuchtens bei gleichzeitigem Anschalten des elektrischen und des magnetischen Feldes gleich groß* war. Dabei ist allerdings zu beachten, daß infolge des langsamen Anstiegs des Magnetfeldes zur vollen Stärke die größte Helligkeit des Ausleuchtens etwas nach der bei elektrischer Ausleuchtung erreicht wird; auch ist der ausgeleuchtete Betrag der Lichtsumme $\int_{t_1}^{t_2} J\,dt$ (t_1 = Zeit des Anschaltens des Feldes, t_2 = Zeit bei der die Ausleuchtung wieder auf die Intensität des normal abklingenden Phosphors gesunken ist) bei gleicher Intensität J aus demselben Grunde für das magnetische Feld etwas größer als für das elektrische Feld. Es erscheint jedoch zulässig, das Verhältnis der beiden Lichtsummen bei gleicher Helligkeit der elektrischen und der magnetischen Ausleuchtung als eine von der Feldstärke unabhängige Konstante aufzufassen, so daß in obiger Methode doch relative Unterschiede der elektrischen und der magnetsichen Ausleuchtung zum Ausdruck kämen.

Da für die elektrische Ausleuchtung die Abhängigkeit der Helligkeit des Aufleuchtens von der Feldstärke bekannt ist[1]), wurde für einen ZnCu-Phosphor für 5 Min. nach Erregung diejenige magnetische Feldstärke gesucht, die mit einer bekannten elektrischen Feldstärke gleiche Intensität des Aufleuchtens während des Abklingens hervorbringt. Es ergab sich dabei, daß, um dieselbe Ausleuchtung während des Abklingens wie bei 2000 Volt/cm hervorzubringen, ein Magnetfeld von 24000 Gauss erforderlich ist. *Steigert* man ferner die ausleuchtende *elektrische Feldstärke von 2000 auf 4000 Volt/cm*, so ist, um das *gleiche Aufleuchten* während des Abklingens hervorzubringen, eine *Magnetfeldsteigerung von 24000 auf 45000 Gauss nötig*. Man erkennt hieraus, daß die Ausleuchtung durch die experimentell herstellbaren magnetischen Felder stets nur überaus schwach sein kann.

Wichtig erscheint die Frage, ob *elektrisches und magnetisches Feld*, die sich im Vorstehenden stets ganz analog ver-

1) Vgl. F. Schmidt, a. a. O. S. 184. Fig. 6.

halten haben, *zu gleicher Ausleuchtung während der Abklingung einander proportional* sind. Fig. 2 gibt darüber Auskunft. Abszisse ist die elektrische Feldstärke in Volt/cm, Ordinate diejenige magnetische Feldstärke, die mit der elektrischen

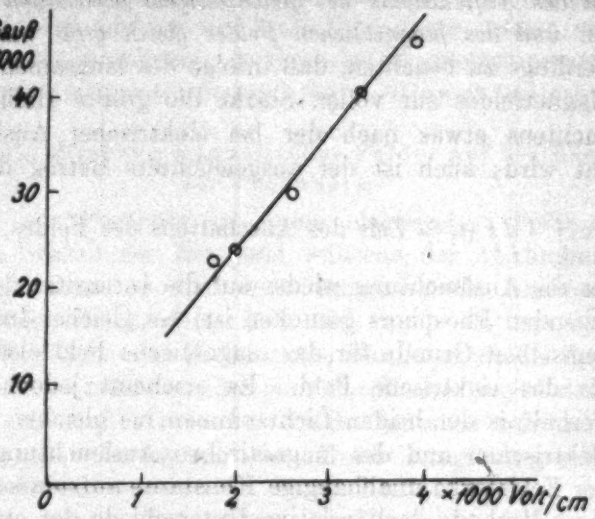


Fig. 2.

gleiche Intensität des Ausleuchtens während des Abklingens hervorbringt. Man erkennt für den untersuchten Bereich von 1800—4000 Volt/cm und 20000—45000 Gauss: Um gleiche Intensität der Ausleuchtung hervorzubringen, muß man die *magnetische Feldstärke proportional mit der elektrischen Feldstärke* erhöhen. Die *Ausleuchtung während des Abklingens durch ein magnetisches Feld gehorcht also demselben Gesetz wie die Ausleuchtung durch ein elektrisches Feld.* Es ist also

$$J \sim \mathfrak{E} = \mathfrak{v}\,\mathfrak{H}$$

für den untersuchten Bereich, wo J = Intensität des Ausleuchtens und $\mathfrak{v}$ ein Proportionalitätsfaktor von der Dimension einer Geschwindigkeit.

C. Nachweis einer Polarisation des ausgeleuchteten Phosphorlichtes im magnetischen Feld.

Betrachtet man einen ZnMn-Phosphor durch einen Kalkspat, der das Bild des außerordentlichen Strahls von dem des ordentlichen gut trennt, bei ausgeruhtem Auge, schaltet

genügend lange Zeit nach Erregung, z. B. 5 Min., ein Magnetfeld > 40000 Gauss an, so läßt sich eine *deutlich größere Aufhellung derjenigen Strahlkomponente, die senkrecht zu den magnetischen Kraftlinien schwingt*, beobachten. Dasselbe stärkere Aufleuchten der senkrecht zu den Magnetkraftlinien polarisierten Intensität der Ausleuchtung läßt sich auch an Zn-Cu Phosphoren finden, hier jedoch weniger deutlich.

Das ausgeleuchtete Licht eines ZnS-Phosphors bei Anschalten eines magnetischen Feldes während der Abklingung ist also teilweise polarisiert senkrecht zu den magnetischen Kraftlinien.

Wegen zu geringer Lichtstärke konnte bei wiederholtem Anschalten des Magnetfeldes keine Polarisation beobachtet werden, ebenso bei Abschalten des Feldes nach Erregung im Felde.

Bei Ausleuchtung durch ein elektrisches Feld scheint keine Polarisation des ausgeleuchteten Phosphorlichtes vorzuliegen.

Das Vorhandensein einer Polarisation des ausgeleuchteten Phosphorlichtes deutet darauf hin, daß bei der Ausleuchtung durch ein magnetisches Feld neben einer etwaigen Drehung des gesamten Zentrums die *Elektronenbahnen des Zentrums unmittelbar durch das Magnetfeld beeinflußt* werden. Daß es sich dabei auch um dem phosphoreszenzfähigen Metallatom zugehörige Elektronenbahnen handelt, mag aus der *stärkeren Polarisation bei ZnMn* als bei ZnCu geschlossen werden, wenn man dieses unterschiedliche Verhalten daraus erklärt, daß das *Mn-Atom* einen weit *größeren Atommagnetismus* besitzt *als das Cu-Atom*.

D. Ausleuchtung durch elektrische und magnetische Felder verglichen mit Hitzeaustreiben.

Es soll hier noch über einen Versuch berichtet werden, der in Annäherung über die Größenordnung der bei Anlegen eines elektrischen oder magnetischen Feldes zur Ausleuchtung gebrachten Intensität des Phosphorlichtes Auskunft gibt. Die Frage soll folgendermaßen gestellt werden: *Welche Temperaturerhöhung* (in unmerklich kurzer Zeit) des abklingenden Phosphors *ist erforderlich*, damit er *mit derselben Intensität aufleuchtet* wie bei der *Ausleuchtung durch ein bestimmtes elek-*

trisches bzw. magnetisches Feld?[1]) — Ein ZnCu-Phosphor in dünner Schicht wurde in die 2 mm breite Rinne des Kondensators gebracht, die Feldstärke betrug 4000 Volt/cm. Eine gleichbreite Schicht desselben Phosphors in ungefähr gleicher Dicke wurde auf einen dünnen Metallstreifen aufgetragen, der an den Enden durch einen Drahtbügel gehalten war. Das Ganze sollte möglichst kleinen Wasserwert haben. Durch Eintauchen des erregten Phosphors auf dem Streifen in Wasser verschiedener Temperatur wurde dann diejenige Intensität des Aufleuchtens gesucht, die gleich der Ausleuchtung durch das gleichzeitig mit dem Eintauchen angelegte elektrische Feld war.

Gleiche Intensität des Aufleuchtens bei einer elektrischen Feldstärke von 4000 Volt/cm — entsprechend einer magnetischen Feldstärke von 45000 Gauss — trat ein bei einer Erwärmung des gesamten Phosphors um 6—6,5° C über Zimmertemperatur 5 Min. nach Schluß der Erregung.

Bedeutet d die Dicke der Phosphorschicht, bestimmt durch Wägung ihrer Masse m ($m_1 = 11$ mg, $m_2 = 17$ mg), ϑ_1 = Temperaturerhöhung zur Erreichung gleicher ausgeleuchteten Intensität $J = 6°$ C, ϑ_2 = gesuchte Temperaturerhöhung durch das elektrische Feld, dann gilt:

bei Erwärmung $J = \text{const}\, d_1 \vartheta$,
bei elektrischer Ausleuchtung $J = \text{const}\, d_2 \vartheta_2$,

woraus $\vartheta_2 = 4°$ C.

Die *Intensität des Ausleuchtens* des ZnCu-Phosphors 5 Min. nach Erregung *durch ein elektrisches Feld von 4000 Volt/cm* bzw. durch ein magnetisches Feld von 45000 Gauss *entspricht* also derjenigen *Intensität*, die *bei Erwärmen des gesamten Phosphors um 4° C* ausgetrieben wird.

E. Zur Theorie der Ausleuchtung durch elektrische und magnetische Felder.

Hr. F. Schmidt hat, wie eingangs erwähnt, das Ausleuchten der Phosphore durch elektrische Felder aus einer

1) Es ist dies eine nach den Untersuchungen des Hrn. Lenard (Ausleuchtung und Tilgung, Teil II) naheliegende Fragestellung. Es besteht jedoch zwischen Ausleuchtung durch Licht und durch Magnetfelder der Unterschied, daß im ersten Falle tatsächlich eine Temperaturerhöhung der Zentren anzunehmen ist, während im letzteren Falle ein ganz anderer Vorgang im Phosphor vorliegt.

Bewegungsänderung der Elektronen und aus einer Drehung der polarisierten Atompaare durch das Feld weitgehend erklären können. Die dabei entwickelten Vorstellungen können hier für die Ausleuchtung durch magnetische Felder unmittelbar übernommen werden.

Ausgehend vom elektromagnetischen Induktionsgesetz kann man in sehr einfacher Weise die magnetische Ausleuchtung auf elektrische Ausleuchtung zurückführen. Danach entsteht ein elektrisches Feld $\mathfrak{E}$, wenn magnetische Kraftlinien mit der Geschwindigkeit $\mathfrak{v}$ einen Raumteil durchdringen entsprechend der Gleichung:

$$\mathfrak{E} = [\mathfrak{v}\,\mathfrak{H}].$$

Das Zutreffen dieser Beziehung unter ähnlichen Verhältnissen wie hier bei der magnetischen Ausleuchtung hat Hr. W. Wien[1]) dadurch nachweisen können, daß er Kanalstrahlen der Geschwindigkeit $\mathfrak{v}$ durch ein Magnetfeld $\mathfrak{H}$ schickte und dabei einen Starkeffekt feststellte, wie er für ein elektrisches Feld $\mathfrak{E} = \mathfrak{v}\,\mathfrak{H}$ zu erwarten war.

Beim An- und Abschalten des Magnetfeldes an den erregten Phosphor haben wir es mit einem ganz entsprechenden Vorgang zu tun. Die magnetischen Kraftlinien durchsetzen, z. B. beim Anschalten des Magnetfeldes, die Phosphorzentren, mit einer durch die Permeabilität des Polmaterials bedingten Geschwindigkeit, während $\mathfrak{H}$ gemäß der Selbstinduktion der Magnetspulen zu seinem Höchstwert ansteigt und entsprechend dem Winkel, den $\mathfrak{v}$ und $\mathfrak{H}$ miteinander bilden, wird das magnetische Feld $\mathfrak{H}$ gerade so auf den Phosphor wirken, wie wenn ein elektrisches Feld $\mathfrak{E} = [\mathfrak{v}\,\mathfrak{H}]$ an den Phosphor angelegt worden wäre. Damit ließe sich die Ausleuchtung durch ein Magnetfeld unmittelbar auf die Ausleuchtung durch ein elektrisches Feld zurückführen und die im experimentellen Teil dieser Untersuchung stets gefundene Analogie zwischen der magnetischen und der elektrischen Ausleuchtung wäre unmittelbar verständlich.

Das Auftreten einer Polarisation des ausgeleuchteten Lichtes im magnetischen Felde spricht dafür, daß die Feldeinwirkung nicht nur in einem durch die Bewegung des Magnetkraftlinien hervorgerufenen ausleuchtenden elektrischen Felde

1) W. Wien, Ann. d. Phys. 49. S. 843. 1916.

besteht, sondern daß der Emissionsvorgang im Phosphorzentrum durch das Magnetfeld auch in seinem Ablauf unmittelbar beeinflußt wird. Man mag an Analogie zum Zeemaneffekt denken, so daß die Bahnen der im Phosphorzentrum kreisenden Elektronen entsprechend den dort auftretenden Verhältnissen durch das Magnetfeld verzerrt würden. Vielleicht mag aber außerdem die Polarisation im Magnetfeld sekundär durch den verschiedenen Atommagnetismus des phosphoreszenzfähigen Metallatoms beeinflußt sein, wie schon oben zur Erklärung des Unterschiedes des Polarisationsgrades zwischen ZnCu und ZnMn ausgeführt wurde. Eine Untersuchung der Phosphore mit seltenen Erden im magnetischen und elektrischen Felde könnte hier weitere Aufklärung bringen, da die seltenen Erden den größten bekannten Atommagnetismus haben und die Emission ihrer Phosphore hauptsächlich in einzelnen Linien besteht.

Es sei zum Schluß noch hervorgehoben, daß Auffindung und Studium der hier beschriebenen Erscheinung durch die Beihilfe der Notgemeinschaft Deutscher Wissenschaft möglich wurde, wofür hier nochmals bester Dank ausgesprochen sei. Ferner möchte ich auch Hrn. Geheimrat Lenard an dieser Stelle für wertvolle Ratschläge meinen Dank aussprechen.

Heidelberg, Mai 1924.

(Eingegangen 4. Juli 1924.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Max Kohl A.-G. Chemnitz

Fabrik physikalischer Apparate

Hörsaal- und Laboratorien-Einrichtungen

Funkenwechsler mit 2 Unterbrechern und regulierbarem Kondensator

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig

Lehrbuch der technischen Physik

Für fortgeschrittene Studenten und Ingenieure

Unter Mitwirkung zahlreicher Fachgelehrter

herausgegeben von

Dr. Georg Gehlhoff

Direktor der Gesellschaft für elektrische Beleuchtung m. b. H. Berlin
a. o. Prof. an der Technischen Hochschule Berlin

ERSTER BAND

Maße und Messen — Mechanik — Akustik und Thermodynamik

XIV u. 586 Seiten mit 249 Abbildungen im Text

Preis geheftet G.-M. 17.50, gebunden G.-M. 20.—

Das vorliegende Werk soll ein Lehrbuch dem Studierenden in knapperer Form den gegenwärtigen Stand der technischen Physik vermitteln, dem Ingenieur, der auf die Physik mehr als je angewiesen ist, auf schnellstem Wege Rat erteilen und dem Forscher als bequemes Nachschlagewerk für Konstanten, Formel- und Stoffmaterial mündliche Dienste erweisen. Es erscheint in zwei Bänden. Der zweite enthält „Optik und Elektrizität" und wird im Herbst fertig.

Eine Goldmark = 10/42 Dollar

Lieferung nach dem Ausland in ausländischer Währung.

Die Redaktion der Annalen wird von den unterzeichneten Herren besorgt. Den geschäftlichen Teil hat Herr Geh. Rat Prof. W. Wien in Göttingen, an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse ist: Göttingen, Leopoldshöhe 91.

Es wird gebeten, die Manuskripte druckfertig abzuliefern und in den Korrekturen nur kleine Druck für die verwendeten Lettern nicht zu überschreiten.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekannt gegeben werden.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 Sonderabdrücke jeder Arbeit kostenfrei. Falls mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung der ersten Korrekturbogen an die Druckerei auf denen zuerst Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bitte man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Spätestens mit Abschluß der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersendung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist zur Ablieferung der Titelbilder und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Die Sonderabzüge sind in möglichst sorgfältiger Ausführung der Abbildungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in den Manuskript selbst einzuschalten). Da die Figuren meist mitgedruckt in der Text eingefügt werden sollen, ist die Größe der Manuskripte meist genau anzugeben, wie sie klargelegen.

Figuren sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuskripts mit dem Text selbst und ganz mitgedruckt in der in den „Fortschritten der Physik“ üblichen Form mit Angabe der Namen und Verfasser, Titel, Band und Jahrzahl anzubringen.

1924. № 20.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 75.

1. *Über Atomstrahlen;*
von Gerhard C. Schmidt.

§ 1. Einleitung.

Die vorliegende Abhandlung schließt sich eng an meine früheren Arbeiten[1]): Über die Elektrizitätsleitung von Salzdämpfen an, da aber, wie bereits in der Abhandlung IV erkannt, der Vorgang nicht darin besteht, daß der Dampf leitet, sondern das feste oder flüssige Salz bei höherer Temperatur positive und in einzelnen Fällen positive und negative Ladungen emittiert, so paßt die frühere Überschrift nicht und ich habe die neue gewählt, welche das Wesentliche der Erscheinung wiedergibt. In der gemeinsam mit Hrn. R. Walter veröffentlichten Arbeit IV hatten wir uns begnügt bei einzelnen Cadmium- und Zinksalzen nachzuweisen, daß sie nur +-Ladungen aussenden. Jetzt galt es 1. zu prüfen, ob auch andere Salze sich ähnlich verhalten; 2. bei verschiedenen Temperaturen die Emission zu messen; 3. die Beziehung zwischen elektromotorischer Kraft und Strom festzulegen; 4. den Einfluß von Zusätzen zu den Salzen zu untersuchen; 5. die Frage zu lösen, ob die Emission von der Unterlage abhängt; 6. e/m für die Träger zu bestimmen und 7. eine Erklärung für die Erscheinungen zu geben.

Experimenteller Teil.

§ 2. Die Versuchsanordnung.

Die Versuchsanordnung war im wesentlichen die Abh. IV S. 583 beschriebene, die aber eine Reihe von Verbesserungen erfuhr. In einem Glasgefäß von 15 cm Länge mit 5 cm Durchmesser, das evakuiert werden konnte, befand sich ein dünner Platin- oder Nickeldraht (Durchmesser 0,15 mm), der oben

1) G. C. Schmidt, Ann. d. Phys. **35.** S. 401. 1911; **41.** S. 673. 1913; **66.** S. 341. 1918; **72.** S. 565. 1923. Im folgenden bezeichnen wir diese Abhandlungen als Abh. I, II, III u. IV.

und unten an dicke Kupferdrähte gelötet war, so daß er stets gespannt war. Das untere Ende des Kupferdrahts tauchte in Quecksilber und konnte so durch einen eingeschmolzenen Platinstift mit der Heizbatterie verbunden werden. Das Quecksilber befand sich in einem Schliff; der obere Kupferdraht war ebenfalls in einen Schliff eingekittet, es konnte somit der Platindraht leicht herausgenommen werden. In der Mitte umgab den Platindraht ein kleiner Zylinder aus Drahtnetz *B B*, der gut isoliert zum Elektrometer führte. Damit die Elektrizität nicht über das Glas zu dem mit dem Elektrometer verbundenen Draht gelangte, befand sich zwischen beiden ein zur Erde abgeleitetes Messingrohr (in der Zeichnung weggelassen). An die Glaswandung schmiegte sich eng an ein zur Erde abgeleiteter Zylinder aus Drahtnetz *A A* zum Schutz gegen elektrostatische Einflüsse. Anfangs waren alle diese Teile in einem großen Schliff befestigt; es konnte der Apparat so leicht auseinandergenommen und gereinigt werden, aber, wenn das Rohr stark evakuiert wurde, wurde der Schliff so fest hineingepreßt, daß er sich nur schwer entfernen ließ; ich habe ihn daher später fortgelassen und sobald das Rohr zu schmutzig geworden war infolge der verdampften Salze, ein neues genommen. Durch eine isoliert stehende Batterie wurde der Pt-Draht erwärmt und durch Ausschalten von isoliertem Widerstand die Temperatur desselben gesteigert. Gleichzeitig wurde durch eine zweite Batterie + - oder — - Spannung an den Pt-Draht gelegt und dann von Zeit zu Zeit die Stromstärke am Elektrometer abgelesen. Die Temperatur des Platindrahts wurde aus der Stromstärke in einem isolierten Galvanometer im Nebenschluß bestimmt. Vorher

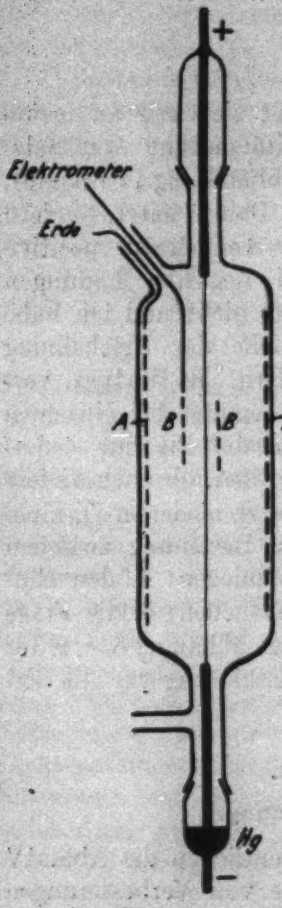


Fig. 1.

war der Draht geeicht, indem man auf den Pt-Draht ganz kleine Mengen von Substanzen mit bekanntem Schmelzpunkt brachte und die Stromstärke bestimmte, bei der gerade das Schmelzen auftrat. Hierbei zeigte sich das überraschende Ergebnis, daß der Schmelzpunkt, also auch die Temperatur des Drahtes im hohen Maße von dem Gasdruck abhing. Bekanntlich hängt die Abkühlungsgeschwindigkeit eines Körpers 1. von der Wärmeleitung, 2. von der Konvektion und 3. von der Strahlung ab. Die Konvektion nimmt mit dem Druck ab und ist nach den Versuchen von Kundt und Warburg[1]) innerhalb gewisser Grenzen unabhängig vom Druck. Demgemäß erwartete ich, daß dies auch in meinem Apparat der Fall sein würde, oder daß es jedenfalls Grenzen geben würde, innerhalb denen die Konvektion keine Rolle spielen würde. Die Grenzen hängen aber von den Dimensionen des Apparats ab. Die Eichung ergab recht verschiedene Werte, wenn der Druck sich änderte, auch wenn der Anfangsdruck sehr klein war. Ich habe öfters den folgenden Versuch gemacht, der Platindraht wurde etwa bei 2 mm Druck auf schwache Rotglut erhitzt; wurde dann weiter ausgepumpt, so nahm die Intensität sehr stark zu. Um diese Fehlerquelle zu beseitigen, wurde der Draht stets bei demselben Druck geeicht, bei dem die Versuche später ausgeführt werden sollten. Als Eichsubstanzen mit bekanntem Schmelzpunkt benutzte ich anfangs organische Stoffe, da diese aber schnell verdampften und das Rohr verschmierten, nahm ich $AgNO_3$ (Schmelzpunkt 209°), KNO_3 (338°) $PbCl_2$ (499°). Da der Platindraht sehr häufig erneuert werden mußte, so wurde, um das zeitraubende Eichen nicht immer wiederholen zu müssen, von ein und derselben Rolle von Pt mit dem Durchmesser 0,15 mm stets ein genau gleich langes Stück von 10 cm an die Kupferdrähte gelötet.

Die im folgenden angegebenen Temperaturen sind nicht sehr genau. Zwar erhält man bei der Eichung, wenn man vorsichtig verfährt, recht gut übereinstimmende Werte, aber wenn man nachher den Draht mit Salz bedeckt, werden die Verhältnisse gänzlich geändert, denn 1. ist die Strahlung eine andere; 2. verdampft die Substanz und dadurch erniedrigt sich die Temperatur; 3. da der Draht mit verdampfender Substanz umgeben ist, ist die Konvektion eine andere. Wie

1) Kundt u. Warburg, Pogg. Ann. 156, S. 179. 1875.

groß die hierdurch hervorgerufenen Fehler sind, vermag ich nicht anzugeben. Die Fehler hätten sich beseitigen lassen, wenn man ein breites Pt-Band erhitzt und nur an einer Stelle etwas Salz gebracht hätte, aber dann wäre zum Erhitzen eine sehr große isolierte Batterie nötig gewesen, die mir nicht zur Verfügung stand. Für die folgenden Versuche ist die Ungenauigkeit der Temperaturen von keiner großen Bedeutung; es kam mehr darauf an, dieselben während längerer Zeit konstant zu halten was sich leicht erreichen ließ.

Die Versuche wurden in folgender Weise durchgeführt. Nach der Eichung wurde der Platindraht mit konz. HNO_3 behandelt, mit Wasser abgespült und stark erhitzt. Darauf wurde der Draht in den Glasapparat gebracht und die Temperatur festgestellt, bei der elektrische Ladungen abgegeben werden. Bei etwa 420° wurden häufig +-Ladungen emittiert, die mit der Temperatur stark wuchsen und nach anhaltendem Erhitzen auf Weißglut, sehr klein wurden, wenn man wieder auf 420° zurückkehrte bzw. waren sie ganz verschwunden. Bei Rotglut wurden auch — Ladungen abgegeben. War ein Draht schon mehreremal mit Salz belegt, so war es sehr schwer die +-Ladungen zum Verschwinden zu bringen. Es wurde dann ein neuer Draht genommen. Da die Gefahr stets vorlag, daß sich auf den Draht beim Herausnehmen durch Berühren der Glaswand oder beim Liegen an der Luft fremde Salze niederschlagen, habe ich meine Versuche nur ausnahmsweise über 420° ausgedehnt. Bis zu dieser Temperatur war der Draht leicht rein zu bekommen. Nickeldrähte konnten bis 450° benutzt werden, sie werden aber leicht brüchig beim Erwärmen und da die Ströme, wie spätere Versuche zeigen werden, stets viel größer bei Pt sind, so sind die meisten Versuche mit diesem Metall ausgeführt.

Die Substanz wurde auf den Draht gebracht, entweder durch Sublimation oder durch Hineintauchen in das gelöste oder geschmolzene Salz.

Da die kleinsten Mengen von wirksamen Stoffen Ladungen abgeben — die Methode ist vielfach wohl noch empfindlicher als die Spektralanalyse — so erhebt sich das Bedenken, stammen die Ladungen von den heraufgebrachten Salzen oder von Verunreinigungen her. Wir haben aber eine Reihe von Kennzeichen, um zu entscheiden, ob die reinen Salze wirksam

sind oder ob Verunreinigungen die Erscheinung vortäuschen. Das sicherste ist

1. die Bestimmung von e/m. Derartige Messungen werden in § 12 mitgeteilt.

2. Man erhitzt das Salz längere Zeit auf eine bestimmte Temperatur bis die Ströme konstant sind, steigert dann die Temperatur um 20^0—30^0, erhitzt wieder längere Zeit und kehrt schließlich zur ursprünglichen Temperatur zurück. Rühren die Ströme von Verunreinigungen her, so müssen letztere bei der höheren Temperatur herausdestillieren und man muß, wenn man zu der niederen Temperatur zurückkehrt, weil ihre Menge jetzt kleiner geworden ist, einen kleineren Strom bekommen. Stammt dagegen die Leitfähigkeit von dem reinen Salz, dann wird der Strom wieder gleich dem ursprünglichen sein müssen. Dies Kennzeichen versagt, wenn die Verunreinigung denselben Dampfdruck besitzt, wie die reine Substanz; das ist aber ein so unwahrscheinlicher Fall, daß er nicht in Betracht kommt. Auf manche Salze lassen sich aber diese beiden Kennzeichen nicht anwenden, entweder weil die Ströme zu schwach sind, oder weil sie sich zu stark zersetzen. In diesen Fällen bleibt nichts anderes übrig, als

3. zwei oder drei verschiedene Präparate zu untersuchen. Verhalten sich diese wenigstens qualitativ gleich, so kann man auch jetzt eine sichere Entscheidung fällen.

So groß wie ich anfangs annahm, ist die Gefahr nicht, daß Verunreinigungen die Erscheinung wesentlich beeinflussen. Denn ist ein Stoff unwirksam, d. h. sendet er keine Ladungen aus, so hindert er die Emission der eingeschlossenen Verunreinigung (vgl. § 4).

§ 3. Die Emission von Ladungen. Halogensalze.

Im folgenden gebe ich einen kurzen Auszug aus den vielen Messungen.

a) *Die Halogensalze des Cadmiums.* Bei weitem am ausführlichsten habe ich CdJ_2 untersucht, weil es, wie früher bewiesen (Abh. IV, S. 574), sich in N_2 nicht zersetzt und ohne Zersetzung sublimiert.

In den nachfolgenden Tabellen bedeuten p der Druck, V das angelegte Potential, Z die Zeit in Minuten, A der Aus-

schlag des Elektrometers in 60 Sek. und E dessen Empfindlichkeit. Um Raum zu sparen, habe ich in einzelnen Fällen nicht die unmittelbar erhaltenen Beobachtungsreihen mitgeteilt, sondern aus den Beobachtungen Kurven gezogen und aus diesen die zu den betreffenden Zeiten gehörigen Ausschläge abgelesen.

Tabelle 1.

CdJ_2 in Stickstoff.

$p = 4$ mm. $V = +2$ Volt. $E = 375$ Skt. pro Volt.
Substanz durch Destillation auf den Draht gebracht.

Z	$t = 379°$	$t = 407°$	$t = 385°$	$t = 379°$
	A	A	A	A
3	16	188	58	7
6	14	212	62	7
9	12	230	66	7
12	11	241	69	7
15	11	252	72	7
18	10	260	74	7
20	10	265	76	—
30	10	284	82	—
40	—	278	62	—
50	—	273	36	—
60	—	269	32	—

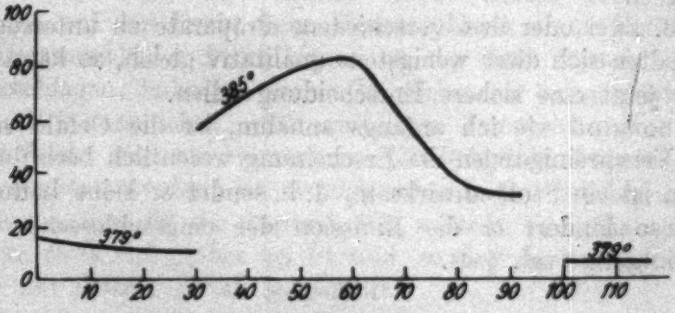


Fig. 2.

Die Fig. 2 gibt die Versuche wieder. Bei negativen Spannungen wurden keine Ladungen abgegeben.

Aus diesen Beobachtungen ergibt sich:

1. *Die Leitfähigkeit des CdJ_2 ändert sich mit der Zeit und zwar erhält man entweder eine sofort abfallende Kurve oder anfangs ein Steigen bis zu einem Maximum, das in einen Abfall übergeht.* Die Kurven sind analog den früher mit einer anderen Versuchsanordnung erhaltenen (Abh. IV, S. 575).

2. *Geht man von niederen Temperaturen zu höheren und kehrt dann wieder zu der ursprünglichen zurück, so erhält man Ströme, welche der ersten Temperatur entsprechen.* Man kann hieraus schließen, daß das reine CdJ_2 Ladungen abgibt und daß diese nicht von einer beigemengten Substanz herrührt (vgl. S. 341).

3. *Hat man den Draht mit dem CdJ_2 bis zum Gleichgewicht erhitzt und erniedrigt dann die Temperatur, so stellt sich das neue Gleichgewicht sofort ein.*

4. *Es werden nur positive Ladungen ausgesandt.*

5. Als weiteres Resultat, wofür ich an dieser Stelle keine Reihe anführe (vgl. § 8, Nickeldrähte) möge noch hinzugefügt werden: *Hat man den mit Salz bedeckten Draht so lange erhitzt, bis Gleichgewicht eingetreten ist und bringt neue Substanz darauf, so stellt sich das neue Gleichgewicht sehr rasch ein.* Hieraus geht hervor, daß der Platindraht bei der zeitlichen Änderung des Stromes eine Rolle spielt.

Mit $CdBr_2$ und $CdCl_2$ wurden ähnliche Kurven erhalten; beim $CdCl_2$ konnten Ströme bereits bei 300° erhalten werden (vgl. Abh. IV, S. 585, Tab. XIX). Der Druck hat auf die Form der Kurve keinen Einfluß, wohl aber auf die Größe der Ausschläge. Ich habe früher Beobachtungsreihen bei höheren und ganz kleinen Drucken, die mit der alten Versuchsanordnung erhalten wurden, mitgeteilt (vgl. Abh. I, S. 414, Tab. VI, S. 416, Tab. VII, S. 419, Tab. VIIa usw.). Daß mit abnehmendem Druck die Ströme stark zunehmen, haben ebenfalls frühere Versuche bewiesen (Abh. I, S. 441). Versuche mit der neuen Anordnung bestätigten dies.

b) *Halogensalze des Zinks.* Die Halogensalze des Zinks zersetzen sich beim Erhitzen (vgl. Abh. IV, S. 575). Die Zersetzung hat aber auf die Aussendung von Ladungen keinen Einfluß (vgl. Abh. IV, S. 579).

Es wurden wiederum nur +-Ladungen abgegeben. $ZnCl_2$, ZnJ_2 und $ZnBr_2$ verhielten sich analog. Bei $ZnCl_2$ konnten schon bei 290° große Ströme erreicht werden. Hierhingehörige Beobachtungen sind in § 6 mitgeteilt, wo der Einfluß von Zusätzen besprochen wird.

Tabelle 2.

$ZnBr_2$

$p = 5$ mm. $V = +2$ Volt. $E = 375$ Skt. pro Volt.

Z	$t = 390°$	$t = 418°$
	A	A
3	145	380
6	143	383
9	140	385
12	132	386
15	127	387
20	116	404
30	107	425
40	106	418
50	105	412
60	—	386
80	—	335
100	—	293
120	—	256
140	—	254
160	—	253

c) *Halogensalze des Silbers.* Die Salze waren von mir durch Fällen dargestellt worden. Beim AgCl wurden drei verschiedene Präparate untersucht, die sich quantitativ sehr verschieden verhielten. Bei dem ersten nahm die Leitfähigkeit anfangs mit der Zeit zu, erreichte ein Maximum, um darauf konstant zu bleiben. Bei den anderen beiden Präparaten nahm der Strom mit der Zeit ab, bzw. anfangs zu und darauf ab:

Tabelle 3.

AgCl

$p = 10$ mm. $V = +2$ Volt. $E = 354$ Skt. pro Volt.

Substanz durch Hineintauchen in das geschmolzene Salz auf den Draht gebracht.

Z	$t = 279°$	$t = 312°$	$t = 331°$
	A	A	A
2	17	40	308
4	5	63	258
6	2	43	242
10	2	37	196
16	1	23	182
20	—	17	180
25	—	14	176
30	—	12	173
40	—	10	171

Bei AgBr und AgJ wurden analoge Kurven erhalten. Es wurden nur positive Ladungen ausgesandt.

d) *Halogensalze des Thalliums.* Die Salze waren durch Fällen aus Thalliumsulfat gewonnen.

Tabelle 4.

ThCl

$p = 10$ mm. $V = +2$ Volt. $E = 354$ Skt. pro Volt.
Substanz durch Sublimation auf den Draht gebracht.

Z	$t = 300°$	$t = 314°$	$t = 300°$
	A	A	A
0	32	128	25
2	45	128	25
4	46	120	25
10	53	107	25
20	47	102	24
30	44	100	—
40	39	99	—
50	38	—	—

Es wurden wiederum nur positive Ausschläge erhalten. ThBr und ThJ verhielten sich analog. Da die Temperaturen nicht hoch sind, so kann man nicht zweifelhaft sein, daß in diesem Falle die Ladungen von dem Th-Salz stammen. Da man ferner beim Zurückgehen auf die ursprüngliche niedere Temperatur Zahlen erhält, die gut mit der dieser Temperatur entsprechenden Kurve passen, so hat zweifellos das Salz sich auch nicht zersetzt. Ich habe noch die Versuche in anderer Weise wiederholt. Der reine Platindraht wurde in eine Lösung von $Ca(NO_3)_2$ getaucht; nach dem Trocknen und Glühen war er ganz mit CaO bedeckt und gab jetzt selbst bei starker Glut keine +-Ladungen, sondern nur Elektronen ab (Wehnelt-*Effekt*). Der Draht wurde aus dem Glasapparat herausgenommen, mehrfach gebogen, kräftig geschüttelt und nun nochmals untersucht. Auch jetzt gab er nur Elektronen ab, ein Beweis dafür, daß das CaO fest haftete. Auf den so präparierten Draht wurde ThCl durch Sublimation gebracht. Es wurden jetzt bei einer um etwa 10° höheren Temperatur Ströme erhalten, die ebenso groß waren, wie die mit reinem Pt (Tab. 4). Auch war der Verlauf derselbe, anfangs Steigen, nachher Fallen. Hieraus geht mit Sicherheit hervor, daß die Ladungen aus den Salzen stammen. Wie später bewiesen

werden wird, hindert eine Substanz, die selbst keine Ladungen abgibt, das Aussenden seitens des Platins; also können schon aus diesem Grunde die Ladungen nicht aus dem Platin stammen.

e) *Andere Halogensalze.* Die übrigen untersuchten Halogensalze verhielten sich analog; ich teile deswegen keine Reihen mehr mit, sondern führe nur die Substanzen an mit den Temperaturen, bei denen sie untersucht wurden. Die angelegte Spannung betrug stets + 2 Volt.

Tabelle 5.

Substanz		
$FeCl_3$	395—424°	$p = 5$ mm
$AlFl_3$	400—431	$p = 5$
$AlCl_3$	402—418	$p = 4$
$MgCl_2$	420—440	$p = 5$
CaF_2	432	$p = 4$
NH_4J	380—420	$p = 4$
NH_4Br	398—401	$p = 4$
PbJ_2	270—305	$p = 2$
$PbBr_2$	300—350	$p = 2$
$PbCrO_4$	350—390	$p = 3$
CuJ_2	270—300	$p = 3$

Stets wurden nur +-Ladungen abgegeben. Bei manchen Salzen ist die Temperatur ziemlich hoch, z. B. bei CaF_2; daß aber auch in diesem Fall die Ladungen aus dem Salz stammen, geht aus der Bestimmung von e/m hervor (§ 12). Bei KJ, KBr, KCl, NaCl, NaF, $CoCl_2$, $MnCl_2$, $SbCl_3$, $HgCl_2$, $HgBr_2$, HgJ_2 wurden bis 440° keine Ladungen emittiert; die Quecksilbersalze sublimierten bei einer viel niedrigeren Temperatur weg. Bei höheren Temperaturen wurden z. B. bei den K- und Na-Salzen Ladungen nachgewiesen, ich habe dies aber nicht weiter verfolgt, da man ohne eine Bestimmung von e/m nicht ganz sicher ist, ob nicht die Ladungen aus dem Platin stammen.

f) *Bleichlorid und Bariumchlorid.* Während bei den bisher untersuchten Salzen nur +-Ladungen abgegeben wurden, liefern $PbCl_2$ und $BaCl_2$ sowohl +- als auch —-Ladungen.

Es werden somit bei $PbCl_2$ sowohl positive als auch negative Ladungen ausgesandt und zwar gleichzeitig. Die negativen Ladungen sind sogar bedeutend größer als die positiven. Die

Tabelle 6.

$PbCl_2$

$p = 3$ mm. $E = 1000$ Skt. pro Volt.

$V = +2$ Volt.

$t = 340°$		$t = 350°$		$t = 340°$	
Z	A	Z	A	Z	A
0	36	35	31	62	7
3	33	38	26	64	7
17	16	40	26	66	7
21	16	43	26	—	—
		$V = -2$ Volt.			
5	− 166	27	− 165	53	− 38
7	− 136	29	− 175	55	− 38
9	− 116	33	− 174	57	− 38
11	− 109	49	− 129	—	—
13	− 99	51	− 118	—	—
15	− 84	—	—	—	—
23	− 64	—	—	—	—
25	− 57	—	—	—	—

Ströme nehmen sowohl bei positiver, als auch bei negativer Spannung mit der Zeit ab, nur bei 350° und — 2 Volt Spannung nimmt die Leitfähigkeit zunächst mit der Zeit zu, erreicht ein Maximum, und fällt dann wieder.

Tabelle 7.

$BaCl_2$

$p = 3$ mm. $E = 1000$ Skt. pro Volt.

Platin in die wässerige Lösung getaucht.

$V = +2$ Volt

$t = 400°$		$t = 450°$		$t = 550°$	
Z	A	Z	A	Z	A
0	66	18	55	42	76
6	25	32	16	44	57
8	16	35	15	46	46
10	12	38	13	48	39
13	10	—	—	62	18
16	7	—	—	64	18
—	—	—	—	66	15
		$V = -2$ Volt.			
		20	− 6	48	− 43
Keine		22	− 12	51	− 43
Ausschläge		25	− 7	53	− 42
		28	− 7	57	− 41

Es werden bei $BaCl_2$ somit wieder +- als auch —-Ladungen emittiert. Ferner zeigt sich, daß die Ströme bei angelegter negativer Spannung sofort konstant sind, während sie bei +-Spannung mit der Zeit stark fallen. Die Temperaturen mußten bei diesem Salz stark gesteigert werden, und man kann daher zweifelhaft sein, ob die Ladungen aus dem Salz stammen. Da aber der reine Platindraht bei 450° nie negative Ladungen abgab, so ist zweifellos das Salz wirksam.

Fassen wir das Ergebnis dieses Paragraphen zusammen, so lautet es: *Zahlreiche Halogensalze emittieren bei verhältnismäßig niedriger Temperatur nur +-Ladungen; $PbCl_2$ und $BaCl_2$ dagegen geben sowohl +-, als auch —-Ladungen ab. Die Ströme ändern sich stark mit der Zeit und zwar nehmen sie entweder ab, oder sie nehmen anfangs kurze Zeit zu, um darauf zu fallen.*

§ 4. Nitrate.

Tabelle 8.

NH_4NO_3

$p = 5$ mm. $V = +2$ Volt. $E = 375$ Skt. pro Volt.

Z	$t = 379°$	$t = 401°$
	A	A
3	25	249
6	29	245
9	29	250
12	28	245
20	29	250
30	29	250
40	—	249
50	—	248

Es wurden wiederum nur positive Ladungen emittiert. *Die Emission ist somit nicht auf die Halogensalze beschränkt.* Beim NH_4NO_3 bleiben ausnahmsweise die Ströme konstant. Bei $NaNO_3$ (408—430°) und KNO_3 (401—440°) fielen die Kurven bzw. stiegen anfangs, um nach kurzer Zeit zu fallen, wie bei dem Halogensalze.

Die Nitrate von Ba, Ca, Cd, Cu und Ni verhalten sich anders.

Tabelle 9.

$Ba(NO_3)_2$

$p = 3$ mm. $E = 1000$ Skt. pro Volt.

$V = +2$ Volt.

$t = 380°$		$t = 400°$		$t = 430°$	
Z	A	Z	A	Z	A
0	84			52	47
2	43	Keine		54	19
5	27	Ausschläge		56	17
14	9			75	1
16	5			—	—
		$V = -2$ Volt			
		30	− 106	58	− 148
		33	− 53	62	− 158
Keine		35	− 43	67	− 146
Ausschläge		38	− 33	69	− 146
		47	− 8	72	− 146
		49	− 7		

Erhitzt man noch höher, so werden wieder stärkere positive Ladungen abgegeben, die aber so schnell fallen, daß man keine Messungen machen kann. Gleichzeitig werden aber die negativen Ströme viel stärker, bis schließlich nur negative Ladungen emittiert werden. Analog verhält sich $Ca(NO_3)_2$ und $Cd(NO_3)_2$.

Bei $Cu(NO_3)_2$ und $NiNO_3$ erhält man keine Ströme; diese Salze zersetzen sich vorher und gehen in die Oxyde über. Man kann dann die Temperatur stark steigern, ohne daß Ladungen abgegeben werden.

Die Erscheinungen sind leicht zu erklären. Anfangs werden +-Ladungen abgegeben, wie bei NH_4NO_3, KNO_3, $NaNO_3$. Indem aber das Salz sich zersetzt und in das Oxyd übergeht, haben wir zwei Fälle zu unterscheiden. Ist das Oxyd nach Wehnelt[1]) ein wirksames, so werden Elektronen emittiert, wie bei CaO, BaO, CdO; ist dagegen das Oxyd unwirksam, wie CuO, Ni_2O_3 usw. so werden keine Elektronen ausgesandt, ja es wird sogar, da das Oxyd den Draht bedeckt, das Aussenden von Ladungen seitens des Pt-Drahtes verhindert. Ich habe einen mit CuO bedeckten Pt-Draht bis zu starker Rotglut erhitzt, ohne daß +- oder —-Ladungen abgegeben werden,

1) A. Wehnelt, Ann. d. Phys. 14. S. 429. 1904.

während der reine Platindraht bereits bei 440° emittierte. Hierdurch wird bewiesen, daß das beim ThCl verwandte Verfahren (Vgl. Bedecken des Pt-Drahtes mit CaO) einwandsfrei ist.

§ 5. Sulfide.

Die Sulfide lassen sich nur schwer auf den Draht bringen; es glückte mir nur bei PbS. Es wurden bis 450° keine Ladungen abgegeben.

§ 6. Halogensalze des Cd und Zn nach Zusatz von Halogenen.

Zu dem CdJ_2 und ZnJ_2 wurde jetzt Jod hinzugefügt und die Ströme gemessen.

Tabelle 10.

ZnJ_2

$p = 4$ mm. $V = +2$ Volt. $E = 375$ Skt. pro Volt.

ZnJ_2				ZnJ_2 + Jod	
$t = 345°$		$t = 401°$		$t = 333°$	$t = 369°$
Z	A	A		A	A
3	20	270		9	276
6	27	294		5	207
9	40	298		4	155
12	34	296		3	139
14	22	290		3	122
18	19	286		—	108
21	18	291		—	97
24	19	300		—	87
30	—	313		—	84
40	—	334		—	73
48	—	373		—	—
51	—	365		—	—
54	—	360		—	—
57	—	359		—	—
60	—	357		—	—

Aus der Tabelle ergibt sich: *Jod setzt bei ZnJ_2 die Emissionstemperatur herab.* Dasselbe ist bei CdJ_2 der Fall. Da die Emission mit steigender Temperatur enorm zunimmt und der Jodzusatz die Emissionstemperatur um etwa 30° herabgesetzt hat, so folgt, daß *Jodzusatz die Emission sehr stark steigert.*

Dieselbe Erscheinung tritt auch ein, wenn man zu den Bromsalzen Brom hinzufügt.

Tabelle 11.

$CdBr_2$

$p = 4$ mm. $V = +2$ Volt. $E = 385$ Skt. pro Volt.

$CdBr_2$			$CdBr_2 + Br$	
$t = 380°$		$t = 411°$	$t = 355°$	$t = 384°$
Z	A	A	A	A
3	8	281	15	179
6	17	307	16	200
9	18	344	15	218
12	20	370	15	239
15	20	403	14	251
18	21	425	14	253
21	20	449	—	252
24	20	460	—	250
27	19	465	—	249
30	20	491	—	—
35	—	490	—	—
40	—	486	—	—
45	—	481	—	—

Halogene setzen somit die Emissionstemperatur stark herab oder was dasselbe ist, *steigern die Emissionsfähigkeit in hohem Maße.*

§ 7. **Halogensalze des Zn und Cd nach Zusatz von metallischem Zn bzw. Cd.**

Diese Metalle wurden mit dem Salz vermischt, indem das Salz in ein Porzellanschiffchen ausgebreitet und das Ganze in ein evakuiertes Rohr gebracht wurde. In der Nähe des

Tabelle 12.

$ZnCl$

$p = 5$ mm. $V = +2$ Volt. $E = 375$ Skt. pro Volt.
Draht in das geschmolzene Salz eingetaucht.

$ZnCl_2$			$ZnCl_2 + Zn$	
$t = 292°$		$t = 315°$	$t = 401°$	$t = 423°$
Z	A	A	A	A
3	140	415	37	132
6	42	142	37	150
9	24	66	36	246
12	15	54	34	312
15	11	43	—	350
18	9	45	—	396
21	—	—	—	414
24	—	—	—	427
27	—	—	—	434
30	—	—	—	432
40	—	—	—	427

Schiffchens befand sich etwas metallisches Zn oder Cd. Beim Erwärmen desselben schlug sich der Dampf auf das kalte Salz nieder und bildete ein inniges Gemenge beider. (Vgl. Tab. 12.)

Analog verhalten sich die übrigen Zinkhalogensalze. Aus der Tabelle ergibt sich: *Metallisches Zink setzt die Emission der positiven Ionen stark herab. Es müssen somit nach Zusatz von Zn die Zinkhalogensalze bedeutend höher erhitzt werden, um gleich große Ströme wie bei dem Salz ohne Zusatz zu erzielen. Metallisches Cadmium verhält sich wie Zink*, es erübrigt sich, Beobachtungsreihen mitzuteilen.

§ 8. Nickeldrähte.

Es wurde jetzt der Pt-Draht durch einen gleich langen und dicken Nickeldraht ersetzt. Die Eichung der Temperaturen, Heraufbringen der Salze usw. geschah in der gleichen Weise wie beim Platin.

Tabelle 13.

CdJ_2 auf Ni

$p = 5$ mm. $V = +2$ Volt. $E = 375$ Skt. pro Volt.

Substanz durch Destillation heraufgebracht.

z	$t = 401°$	$t = 415°$	$t = 401°$
	A	A	A
3	21	267	134
6	31	272	129
9	68	271	131
12	122	270	133
15	151	266	126
18	169	262	127
21	180	261	123
27	176	259	124
30	177	258	123
40	174	253	123
50	166	252	123
60	152	—	—
70	149	—	—
80	150	—	—
90	149	—	—

Es wurden wiederum nur +-Ladungen ausgesandt. Daraus, daß man nach Erhitzen auf eine höhere Temperatur (415°) wieder am Schluß Zahlen erhält, die mit den ursprünglichen bei 401° übereinstimmen, geht hervor, daß die Substanz sich

nicht wesentlich zersetzt und daß Nickel als Unterlage nicht störend gewirkt hat. Aus der Tab. 13 folgt:

1. *Die Kurven für die Emission sind analog gleichgültig ob man Pt oder Ni als Heizdraht anwendet. In beiden Fällen ändern sich die Ströme mit der Zeit in ähnlicher Weise.*

2. Vergleicht man Tab. 1 mit 13, so folgt weiter: *Auf Nickel ist die Emissionsfähigkeit bedeutend kleiner, als auf Pt; es muß bei Ni bedeutend höher erhitzt werden, als auf Pt, um denselben Strom zu erzielen.* Versuche mit anderen Salzen ergaben das gleiche.

Es wurde nun die folgende Beobachtungsreihe angestellt: Von dem Ni-Draht von Tab. 13 wurde die Substanz mit trockenem Fließpapier abgewischt und neue durch Destillation darauf gebracht. Die Beobachtungen gibt die Tab. 14 wieder.

Tabelle 14.

CdJ_2

$p = 5$ mm. $V = +2$ Volt.

Z	$t = 395°$	$t = 427°$
	A	A
3	29	128
6	27	130
9	25	130
12	23	135
15	20	138
18	18	136
21	18	133
24	18	135
27	17	139
30	17	139
40	17	142
45	17	142

Aus diesen und anderen Beobachtungen ergibt sich:

Auf einem frischen Draht ändert sich die Leitfähigkeit sehr stark mit der Zeit; bringt man auf einen schon benutzten Draht neue Substanz und erhitzt wieder, so sind die Ströme fast konstant. Die Ursache für die große Änderung ist somit jedenfalls wenigstens zum Teil in der Unterlage zu suchen. Versuche mit Pt ergaben das gleiche.

§ 9. Stromstärke und angelegte Spannung.

Es wurden jetzt wechselnde Spannungen an den Heizdraht gelegt.

Tabelle 15.

CdJ_2

$p = 4$ mm. $E = 375$ Skt. pro Volt.

$t = 394°$		$t = 416°$	
Volt	A	Volt	A
2	4	2	33
4	5	4	38
6	6	6	42
8	7	8	45
10	7	10	46
14	7	14	50
18	7	18	50
24	8	24	50
28	10	28	65
34	12	30	69
—	—	32	70

Tabelle 16.

$ZnBr_2$

$p = 5$ mm. $E = 375$ Skt. pro Volt.

Volt	$t = 359°$	$t = 415°$
	A	A
2	22	30
4	24	34
8	26	35
14	26	34
18	26	34
26	26	35
44	26	34
84	26	33
142	26	34
184	27	34
264	27	48
304	38	49
344	40	54
424	86	—
464	145	145
504	—	416

Aus diesen Versuchen ergibt sich:

Mit steigender E.M.K. wächst die Stromstärke anfangs geradlinig an, darauf folgt Sättigung und schließlich wieder Zunahme der Stromstärke infolge von Stoßionisation. Die Sättigung tritt bei sehr kleiner E.M.K. auf, bei CdJ_2 und den Zinkhalogensalzen bei etwa 4 Volt, ebenso bei $Cd(NO_3)$. Bei

CaF_2 wurde die Sättigung bei 5 mm Druck und 401° bei 50 Volt und bei 413° bei 64 Volt ermittelt. Bei früheren Messungen (Abh. I, S. 440) fand ich einen ähnlichen Verlauf der Kurve, doch trat die Sättigung erst bei viel höheren E.M.K. auf. Die Verhältnisse lagen bei den früheren Versuchen ganz anders, insofern als der Raum zwischen dem Spannungsdraht und der mit dem Elektrometer verbundenen Sonde mit Salzdämpfen von hoher Temperatur erfüllt war. Es ist möglich, wie ich schon damals annahm, daß sich an die Ionen Moleküle anlagerten, welche die Beweglichkeit stark beeinflußten.

§ 10. Messung der Anfangsenergien.

Es sollte jetzt festgestellt werden, bei welcher E.M.K. die Emission beginnt. Auskunft hierüber erteilt die nachstehende Tabelle; es braucht wohl kaum erwähnt zu werden, daß mit den Messungen erst begonnen wurde, nachdem das Gleichgewicht eingetreten war.

Tabelle 17.

CdJ_2 in N_2

Volt	$p = 4$ mm $t = 418°$	$p = 4$ mm $t = 435°$	$p = 98$ mm $t = 421°$	$p = 153$ mm $t = 413°$	$p = 750$ mm $t = 419°$
	A	*A*	*A*	*A*	*A*
− 4	0	0	0	0	0
− 2	0	0	0	0	0
− 1,8	0	0	0	0	0
− 1,7	0	0	1	0	0
− 1,3	1	0	8	1	0
− 1,0	4	3	27	4	1
− 0,8	5	5	37	5	2
− 0,5	10	10	58	7	3
− 0,2	17	17	—	—	4
− 0,1	21	18	—	15	5
± 0,00	25	19	102	18	7
+ 0,1	31	28	—	20	8
+ 0,7	50	50	173	37	11
+ 1,0	61	59	217	48	16
+ 2,0	88	90	345	90	29
+ 4,0	121	130	518	169	54
+ 6,0	155	150	695	251	93

Da ein Ausschlag von 1 Skt. unsicher ist, so folgt aus der Tabelle: *Die ersten Ladungen werden bei einer Spannung von*

ungefähr — 1 Volt ausgesandt. Bei $ZnBr_2$ ($t = 418^0$) und CaF_2 ($t = 485^0$) wurden Zahlen erhalten, die mit diesen übereinstimmten. Stets begann die Emission bei etwa — 1 Volt. Die Anfangsenergie hängt aber sicherlich von der Temperatur ab. Als ich z. B. bei $Ca(NO_3)$ und $Ba(NO_3)_2$ die Temperatur stark steigerte, erhielt ich auch bei — 2 Volt große positive Ausschläge, die aber schnell infolge des Übergangs in CaO bzw. BaO in negative übergingen. Es ist aber möglich, daß infolge der chemischen Umlagerung hier die Verhältnisse verwickelter sind; es kann auch hier die Temperatur besonders hoch gewesen sein infolge von Wärmeaustritt bei der Zersetzung.

§ 11. Einfluß der Temperatur.

Es ist mir nicht gelungen, einwandsfreie Messungen über die Beziehung zwischen Stromstärke und Temperatur zu machen. Erhitzt man das Salz, so dauert es geraume Zeit bis sich das Gleichgewicht einstellt; in dieser Zeit verdampft schon etwas. Steigert man jetzt die Temperatur, so nehmen die Stromstärken stark zu, aber infolge der Verdampfung der Substanz ist die Menge eine andere geworden. Bringt man neue Substanz auf den Draht, so erhält man nicht wieder die ursprünglichen Werte. Ich verweise daher auf die mit der früheren Versuchsanordnung erhaltenen Zahlen und die dort gegebene Kurve (Abh. I, S. 438). Auch aus meinen neuen Beobachtungen ging hervor: *Mit Zunahme der Temperatur nimmt die Emission anfangs langsam, nachher außerordentlich schnell zu.*

§ 12. Bestimmung von e/m.

Diese Messungen sind von Hrn. Volmer ausgeführt. Eine Beschreibung der Versuchsanordnung und ein kurzer Auszug aus den Messungen sind bereits erschienen.[1]) Es genügt daher, wenn wir hier kurz die Meßmethode skizzieren und die Resultate angeben. Es wurde ein Strahl erzeugt, indem das Salz in dem unteren Teil eines Glasrohrs erhitzt wurde. Durch eine angelegte Spannung von 2—8 Volt wurden dann die Ladungen zu einer gegenüberstehenden Sonde getrieben, wo sie mit Hilfe eines Elektrometers gemessen wurden. Indem

1) E. Volmer, Zeitschr. f. Phys. **26**. S. 285. 1924.

man dann rechtwinklig zu dem Strahl ein Magnetfeld wirken ließ, wurde er abgebogen und fiel auf eine seitlich angebrachte Sonde. Aus der Spannung und der Ablenkung im Magnetfeld konnte dann in bekannter Weise e/m und das Verhältnis der Masse m_x des transportierten Ions zu der des H-Ions m_H bestimmt werden. Sämtliche Versuche wurden im Hochvakuum ausgeführt.

Tabelle 18.

Substanz	Spannung	e/m		Berechnet
CdJ_2 . . .	+ 2 Volt	176,3	$m_{Cd}/m_H = 54$	
CdJ_2 . . .	+ 2 „	176,0	„ = 54	56,2
CdJ_2 . . .	+ 4 „	165,7	„ = 57,3	
CdJ_2 . . .	+ 8 „	162,4	„ = 58,4	
$CdCl_2$ . . .	+ 2 „	165,6	„ = 57,3	56,2
CuJ_2 . . .	+ 2 „	305	$m_{Cu}/m_H = 31,1$	31,8
CuJ_2 . . .	+ 8 „	291	„ = 32,7	
$ZnCl_2$ . . .	+ 2 „	293	$m_{Zn}\ m_H = 32,4$	32,7
$PbBr_2$ . . .	+ 2 „	87,6	$m_{Pb}/m_H = 108,4$	103,6
$CaFl_2$ . . .	+ 2 „	463,6	$m_{Ca}/m_H = 20,5$	20,0

Wie zu erwarten, haben wir es hier *mit leicht ablenkbaren Atomstrahlen zu tun. Von den Salzen werden Metallionen ausgesandt, die je nach ihrer Wertigkeit ein bzw. zwei Elementarladungen mit sich führen.*

Unerwartet war das Resultat mit Jodkupfer. Das Präparat war von mir hergestellt worden durch Fällen von Kupfersulfat mit Jodkalium und Auswaschen mit Wasser. Nach den Lehrbüchern der Chemie entsteht hierbei Kupferjodür CuJ, das überschüssiges Jod enthält. Nach Abegg[1] zerfällt CuJ_2, wenn auch nicht vollständig bei 100°. Demgemäß erwartete ich, daß selbst wenn beim Fällen etwas CuJ_2 entstehen sollte, dies beim Erhitzen in CuJ übergehen würde, das für m_{Cu}/m_H den Wert 63,6 liefern mußte. Die beiden Versuche ergaben aber übereinstimmend den halben Wert, ein Beweis, daß zweiwertige Cu-Ionen abgeschleudert werden. Hierauf werde ich später zurückkommen (vgl. § 17).

§ 18. Zunahme der Leitfähigkeit der festen Salze beim Behandeln mit Jod.

Eine dünne Schicht von Silberjodid wurde auf Glimmer gebracht und die Leitfähigkeit bestimmt. Wurde nun etwas

1) E. Abegg, Zeitschr. f. Elektrochemie 9. S. 572. 1903.

Joddampf auf das AgJ geleitet, so nahm die Leitfähigkeit zu; nach Entfernen des festen Jods wurde der Widerstand allmählich wieder größer infolge des Entweichens des Jods. Die Änderung der Leitfähigkeit ist nicht groß, ließ sich aber sicher konstatieren. Ähnliche Versuche sind bereits von Baedeker[1]) ausgeführt, er fand ebenfalls eine Leitfähigkeitszunahme bei Gegenwart von Jod. Von ganz anderer Größenordnung ist die Änderung der Leitfähigkeit bei CuJ, wie ebenfalls Baedeker gefunden hat, ein Beweis, daß bei diesem Stoff noch eine andere Reaktion vor sich gehen muß. Hierauf werde ich in § 17 zurückkommen.

Theoretischer Teil.

Im vorhergehenden ist eine große Anzahl von Einzeltatsachen beschrieben worden, jetzt gilt es diese zusammenzufassen und zu erklären.

§ 14. Erklärung der Tatsache, daß gewisse Stoffe nur +-Ionen, andere +- und −-Ionen und schließlich wieder andere nur Elektronen aussenden.

Wie im Vorhergehenden gezeigt, senden die meisten untersuchten Salze nur +-Ionen aus, einzelne wie $PbCl_2$ und $BaCl_2$ emittieren positive und negative Ionen, andere wie CaO und BaO geben nur Elektronen ab. Daraus, daß +- bzw. +- und −-Ionen ausgesandt werden, selbst bei der Spannung 0, geht hervor, daß diese Ionen bei diesen Temperaturen in dem Salz enthalten sein müssen. Ist dies aber der Fall, so muß die Leitung eine elektrolytische sein, und wir kommen so zu einem einfachen Kriterium, ob elektrolytische Leitfähigkeit vorliegt:

Satz I. Diejenigen einheitlichen festen oder flüssigen Stoffe, welche bei einer bestimmten Temperatur +- oder −-Ionen, oder beide direkt aussenden, leiten bei dieser Temperatur elektrolytisch.

Selbstverständlich müssen die Stoffe einheitlich sein und dürfen keine Verunreinigungen enthalten. Platin sendet z. B. bei Rotglut +-Ionen aus, aber diese verschwinden beim anhaltenden Glühen und rühren daher sicher von anhaftenden Salzen her. Die Ionen müssen auch *direkt* aus dem Salz

1) E. Baedeker, Ann. d. Phys. 29. S. 573. 1909.

stammen; wenn z. B. ein Stoff Elektronen abgibt und diese sich darauf an die umgebenden Moleküle (Luft, Wasserdampf usw.) anlagern, so entstehen ebenfalls Ionen, aber dieser Vorgang hat mit dem hier beobachteten nichts zu tun. Die Temperatur muß natürlich auch berücksichtigt werden, denn ein Stoff kann bei hohen Temperaturen elektrolytisch und bei tiefen metallisch leiten.

Den oben aufgestellten Satz I möchte ich durch Beispiele erläutern und zeigen, daß er durch das experimentelle Material bestätigt wird. Wie Tubandt[1]) und seine Schüler bewiesen, leiten die Silber-, Thallium- und Bleihalogensalze elektrolytisch bei höheren Temperaturen; dasselbe hat auch Haber[2]) für $BaCl_2$ nachgewiesen, für welches weit unter seinem Schmelzpunkt das Faradaysche Gesetz gilt. Wie oben nachgewiesen, senden diese Stoffe +- bzw. +- und —-Ionen aus.

Es ergibt sich weiter:

Satz II: Diejenigen einheitlichen festen (oder flüssigen[3]) Stoffe, welche bei einer bestimmten Temperatur Elektronen aussenden, leiten bei diesen Temperaturen metallisch.

Beispiele hierfür haben wir in den hoch erhitzten Metallen und in den nach Wehnelt wirksamen Oxyden, wie BaO, CaO, CdO usw.

Bekanntlich ist es in sehr vielen Fällen schwierig zu entscheiden, ob ein Stoff metallisch oder elektrolytisch leitet, weil sich bei der Elektrolyse in überraschend kurzer Zeit eine metallische Brücke bildet, die eine metallische Leitfähigkeit vortäuscht. Mit Hilfe der Sätze I und II ist es jetzt vielfach leicht eine Entscheidung zu fällen. Danach leiten alle oben untersuchten Salze elektrolytisch. Das neue Verfahren ist nicht nur viel einfacher und schneller durchzuführen als die Elektrolyse, sondern man kann auch tiefer mit der Temperatur herabgehen. So hat Haber[4]) die Gültigkeit des Faraday-

1) E. Tubandt und E. Lorenz, Zeitschr. f. phys. Chem. 87. S. 522. 1914; Tubandt u. Eggert, Zeitschr. f. anorg. Chem. 115. S. 105. 1921; Zeitschr. f. Elektrochemie 26. S. 358. 1920; 29. S. 313. 1923.

2) E. Haber u. E. Tollozko, Zeitschr. f. anorg. Chem. 41. S. 424. 1924.

3) Soviel mir bekannt, sind Flüssigkeiten z. B. geschmolzene Metalle bei hohen Temperaturen noch nicht darauf hin untersucht worden, ob sie Elektronen aussenden.

4) E. Haber, Ann. d. Phys. 26. S. 928. 1908.

schen Gesetzes bei $BaCl_2$ bei 500° nachweisen können (ungefähr 400° unter dem Schmelzpunkt). Ich kann jetzt den Nachweis, daß elektrolytische Leitung vorliegt, bei noch bedeutend tieferen Temperaturen führen; $BaCl_2$ leitet elektrolytisch jedenfalls bei 400°.

Wie im experimentellen Teil nachgewiesen, senden die meisten Salze nur +-Ionen aus, $PbCl_2$ und $BaCl_2$ dagegen positive und negative. Es erhebt sich die Frage, ob diese Erscheinung mit einer anderen in Zusammenhang steht. Hierüber gibt Auskunft:

Satz III. Diejenigen Salze, bei denen nur die +-Ionen bzw. nur die —-Ionen wandern, senden ausschließlich bei dieser Temperatur +- bzw. —-Ionen aus. Überwiegt bei der Elektrolyse die Wanderungsgeschwindigkeit des einen Ions, so werden überwiegend die schneller wandernden Ionen bei dieser Temperatur emittiert.

Dieser Satz läßt sich an dem experimentellen Material leicht beweisen. Wie Tubandt[1]) bewiesen, wandert bei der Elektrolyse von AgCl, AgBr, AgJ, ThCl, ThBr, ThJ, $PbBr_2$ und PbJ_2 ausschließlich das +-Ion, nach § 3 emittieren diese Salze nur Metall-, also +-Ionen. Nach Tubandt wandert beim $PbCl_2$ ausschließlich das Cl-Ion, also das —-Ion; nach Tab. 6 werden in weit überwiegendem Maße —-Ionen ausgesandt. Ich halte es für sicher, daß beim $PbCl_2$ auch das Pb-Ion wandert, aber seine Wanderungsgeschwindigkeit ist so viel kleiner als die des Cl-Ions, daß dies bei dem nicht sehr empfindlichen Verfahren von Tubandt nicht bestimmt werden konnte. Zu beachten ist ferner, daß Tubandt höhere Temperaturen als ich angewandt hat, da ist es wohl möglich, daß die Wanderungsgeschwindigkeit des Cl-Ions stärker zugenommen hat, als die des +-Ions. Auch aus der Tab. 6, die sich allerdings nur auf eine Temperaturerhöhung von 10° erstreckt, geht hervor, daß die Emission der —-Ionen, stärker zunimmt, als die der +.

Es erhebt sich jetzt die Frage, warum wandern in den meisten Fällen nur die +-Ionen und warum werden dann ausschließlich die +-Ionen emittiert. Um dies zu erklären, gehen wir am besten von einem besonderen Fall aus, nämlich

1) E. Tubandt, a. a. O.

vom CdJ_2, da dieses Salz sich nicht zersetzt, und hier die Verhältnisse in wäßriger Lösung bei der Elektrolyse von Hittorf[1]) völlig klargelegt worden sind. Bekanntlich enthalten die verdünnten wäßrigen Lösungen dieses Salzes Molekeln von der Zusammensetzung Cd_2J_6, die sich nach dem Schema spalten:

$$Cd^+ \quad \text{und} \quad Cd_2J_6^-.$$

In konzentrierten Lösungen haben wir noch größere Aggregate, wie Cd_4J_8, Cd_5J_{10} usw., die sich spalten in

$$Cd^+ \quad Cd_3J_8^-,$$
$$Cd^+ \quad Cd_4J_{10}^- \text{ usw.}$$

Von diesen beiden Ionen wandert bei der Elektrolyse fast nur das leichter bewegliche Ion Cd^+, das andere steht beinahe still. Wir haben hier einen ähnlichen Vorgang, wie bei der Elektrolyse der festen Salze. Ist nun trotz der großen dissoziierenden Kraft des Wassers die Tendenz zur Komplexbildung beim CdJ_2 in wäßriger Lösung so groß, daß sich Molekularaggregate bilden, so muß dies erst recht im geschmolzenem Zustand der Fall sein, und wir haben also im geschmolzenen Zustand Aggregate $(CdJ_2)_n$, die zerfallen in Cd^+ und $Cd_{n-1}J_{2n}^-$, von denen fast ausschließlich das Cd-Ion wegen seiner viel größeren Beweglichkeit wandern wird. Das geschmolzene Salz verhält sich aber in bezug auf Aussendung von Ionen, wie das feste Salz bei hohen Temperaturen (Abh. IV, § 11). Also haben wir in dem erhitzen, festen Salz Molekularaggregate, die genau nach demselben Schema wie in Lösung zerfallen, d. h. es entsteht ein leichtes Cd-Ion, das wegen seiner großen Beweglichkeit auch leicht emittiert werden kann, und das schwer bewegliche negative $Cd_{n-1}J_{2n}$-Ion, das überhaupt nicht, oder in verschwindender Menge ausgesandt wird.

Bei den Zn- und Bariumsalzen sind in wäßriger Lösung ebenfalls Aggregate nachgewiesen worden, z. B. Ba_2Cl_4, das in Ba und $BaCl_4$ dissoziiert, also müssen hier die Verhältnisse analog liegen wie bei den Cd-Salzen. Der Schluß, daß bei allen von uns untersuchten Salzen, welche nur +-Ionen aussenden, sich Molekularaggregate bilden, liegt auf der Hand.

---

1) E. Hittorf, Pogg. Ann. **106.** S. 525. 1859; vgl. auch O. Grotrian, Wied. Ann. **18.** S. 177. 1883; F. Wershoven, Zeitschr. f. phys. Chem. **5.** S. 481. 1890.

Bei $PbCl_2$ werden in überwiegendem Maße Chlorionen ausgesandt. Hier muß also die Dissoziation anders verlaufen. Vielleicht zerfällt es in Pb^+ und Cl^-, von denen das erstere wegen seiner größeren Masse eine kleinere Beweglichkeit besitzt. Möglich ist, daß auch hier Aggregate $(PbCl_2)_n$ sich bilden, die in Pb_nCl_{2n-1} und Cl zerfallen. Welche von diesen beiden Annahmen die richtige ist, läßt sich vorläufig nicht entscheiden, doch ist die erstere die einfachere.

Meine Auffassung hat Berührungspunkte mit der von Tubandt, der ebenfalls dem einen Ion eine bevorzugte Stellung einräumt, ohne aber einen Grund hierfür anzugeben. Es erhebt sich aber die Frage, ob meine Vorstellung nicht zu Fall gebracht wird durch denselben Einwand, welchen M. Le Blanc und Kröger gegen die Tubandtsche[1]) Auffassung erhoben haben: die Annahme, die dem einen Ion eine bevorzugte Stellung einräumt, findet keine Stütze durch die röntgenographischen Aufnahmen. Aber letztere sind stets bei niederen Temperaturen ausgeführt worden, bei denen die Salze nicht leiten und keine Ionen emittieren. Ich bin fest überzeugt, daß bei höheren Temperaturen weit unter dem Schmelzpunkt Röntgenaufnahmen einen Zerfall anzeigen würden. Ich kann die betreffenden Versuche nicht machen, da mir keine Röntgenapparatur zur Verfügung steht. Bei niederen Temperaturen haben wir ein festes Kristallgitter; der ganze Kristall bildet ein Molekül. Bei hohen Temperaturen zerfällt der Kristall in Molekularaggregate, die eventuell in Ionen dissoziieren. Je höher die Temperatur ist, um so stärker ist der Zerfall, und indem sich aus jedem Molekularaggregat zwei Ionen bilden, nimmt die Leitfähigkeit und Emissionsfähigkeit stark zu. Tatsächlich ist der Temperatureinfluß auf die Aussendung von Ionen ein außerordentlich großer (§ 11).

Damit also Ionen emittiert werden, muß das Kristallgitter sich lockern oder zu zerfallen beginnen. Es werden also diejenigen Salze, welche einen niedrigen Schmelzpunkt besitzen, besonders leicht Ionen emittieren. Das wird durch das experimentelle Material bestätigt; $CdCl_2$ z. B. sendet bereits unter 200° Ionen aus (Abh. I, S. 416), NaCl dagegen bis 450° nicht. Man versteht auch jetzt, weswegen bei der unipolaren

1) M. Le Blanc u. M. Kröger, Zeitschr. f. Elektrochemie 30. S. 253. 1924.

Leitung in Salzen die Reibung eine so untergeordnete Rolle spielt, wie Tubandt gefunden hat. Die großen negativen Aggregate liegen fest und durch die Zwischenräume zwischen ihnen bewegen sich die +-Ionen, während in wäßriger Lösung die kleinen, leicht beweglichen Wassermoleküle infolge ihrer thermischen Bewegungen fortdauernd gegen die wandernden Ionen stoßen und so die Bewegung hindern.

Es wurde eben auseinandergesetzt, daß nur dann Ionen emittiert werden, wenn das Kristallgitter sich gelockert hat. Allein genügt diese Bedingung nicht, es muß natürlich das Salz außerdem noch dissoziiert sein. $SnCl_4$ ist bei gewöhnlicher Temperatur eine Flüssigkeit, das Kristallgitter ist also zerstört; aber es ist ein Isolator und demgemäß sendet es keine Ionen aus (Abh. I, S. 404).

Die oben entwickelte Vorstellung, daß die unipolare Leitung dadurch zustande kommt, daß die beiden Ionen eine sehr verschiedene Wanderungsgeschwindigkeit besitzen, läßt sich umgekehrt verwerten, um Schlüsse über die Größe der Ionen zu ziehen. Danach sind im Glas nicht die Ionen Na und SiO_3, sondern das Glas zerfällt beim Erhitzen in Aggregate $(Na_2SiO_3)_n$, die in die Ionen Na und $(Na_{2n-1}Si_nO_{3n})$ dissoziieren.

Das Hauptergebnis dieses Paragraphen ist der Nachweis, daß *ein vollkommener Parallelismus besteht zwischen den Erscheinungen, welche bei der Elektrolyse auftreten und der Emissionsfähigkeit für Ionen.*

§ 15. Erklärung des Einflusses der Zusätze.

Wie in § 6 u. 7 bewiesen, steigern Jod und Brom die Emissionsfähigkeit, Zink und Cadmium setzen sie herab. Auf Grund der oben entwickelten Vorstellung ist es nicht schwer diese Tatsache zu erklären. CdJ_2 löst in wäßriger Lösung oder geschmolzen Jod (Abh. IV, S. 589). Bringt man in die wäßrige Lösung oder in das geschmolzene CdJ_2 Jod, so bildet sich ein komplexes Salz, in analoger Weise, wie sich z. B. aus $KJ + J_2$ das komplexe Salz KJ_3 bildet. Dieses zerfällt wie Le Blanc und Noyes[1]) bewiesen haben, in die Ionen K und J_3 — nach Zusatz von Jod nimmt die Leitfähigkeit von verdünnten KJ-Lösungen ab wegen der Bildung des schwerer

1) M. Le Blanc u. Noyes, Zeitschr. f. phys. Chem. 6. S. 401. 1890.

beweglichen J_3-Ions. Im festen Cadmiumjodid ist das negative Ion unbeweglich; Jodzusatz kann wie bei KJ die Beweglichkeit nur vermindern. Daß es sie nicht vergrößert, geht auch daraus hervor, daß nach Jodzusatz die Salze keine negativen Ionen aussenden. Somit kann die größere Emissionsfähigkeit nach Jodzusatz nur daher rühren, daß mehr Ionen entstehen. Wir haben im festen Cadmiumjodid bei hohen Temperaturen Aggregate $(CdJ_2)_n$. Die Komplexvalenzen halten die Gebilde zusammen. Fügt man nun einen Stoff hinzu, der Komplexe mit dem $(CdJ_2)_n$ zu bilden vermag, wie Jod, so werden die Komplexvalenzen des Salzes sich nicht mehr gegenseitig sättigen, sondern sich an dem Jod betätigen. Es zerfällt somit das Komplex durch Aufnahme von Jod nach dem Schema

$$((CdJ_2)_{n/2}^{=}(CdJ_2)_{n/2}) + J_4 = 2(CdJ_2)_{n/2}^{=}J_2.$$

Indem jedes einzelne Aggregat $(CdJ_2)_{n/2}^{=}J_2$ in Cd^+ und den negativ geladenen Rest zerfällt, entstehen doppelt so viel Ionen, damit nimmt die Leitfähigkeit zu (§ 13) und ebenso die Emissionsfähigkeit (§ 6).

Indem das Cd-Ion entweicht, muß bei der fraktionierten Destillation das Destillat reicher an Cd und der zurückgebliebene Rest reicher an Jod werden, was tatsächlich der Fall ist (Abh. IV, § 16). Indem das Ion $(CdJ_2)_{n/2}^{=}J_2$ sich zersetzt, wenn auch nur spurenweise, wird Jod frei, das die Emissionsfähigkeit steigert. Fügen wir dagegen metallisches Cd oder Zn zu dem Salz, so wird das freie Jod sofort gebunden und die Emissionsfähigkeit nimmt ab, wie es die Versuche zeigen (§ 7).

§ 16. Erklärung der zeitlichen Änderung der Emission von Ionen.

Wie die Versuche zeigen, nehmen die Ströme im allgemeinen anfangs zu, erreichen ein Maximum, um darauf zu fallen. Die Zunahme erklärt sich einfach nach dem vorigen Paragraphen dadurch, daß sich bei der Emission von +-Ionen Jod, Brom usw. bilden, die das große Komplexmolekül sprengen und dadurch mehr Ionen frei setzen. Es fragt sich nun, wie ist der zeitliche Abfall zu erklären? Es ist bekannt, daß Br, J usw. auf Platin vergiftend wirken, und man könnte daher die zeitliche Abnahme auf den vergifteten Katalysator zurückführen. Aber hiermit ist nicht viel gewonnen, da das

Wesen der Katalyse noch nicht aufgeklärt ist. Ich habe mir die folgende Vorstellung gebildet, die zwar hypothetisch ist, aber alle Erscheinungen zusammenfaßt. Bei der Emission entweichen die +-Ionen, die —-Ionen geben ihre Elektrizität an den Platinheizdraht ab. Hierbei bildet sich eine schlecht leitende Verbindung des Platins, etwa PtJ_2 oder PtJ_4[1]) oder eine schlecht leitende Adsorptionsschicht etwa von Jod. Die —-Ionen können ihre Elektrizität jetzt nur langsam abgeben, sie halten daher die +-Ionen zurück, die infolgedessen nicht oder nur schwer entweichen können, d. h. die Emissionsfähigkeit nimmt ab. Je länger der Versuch dauert, um so dicker wird die schlecht leitende Schicht und um so mehr muß infolgedessen die Emissionsfähigkeit abnehmen. Daß eine solche Adsorptionsschicht trotz der hohen Temperatur so fest haftet, ist nicht verwunderlich, gibt doch z. B. Kohle die letzten Gasreste erst bei 1000° ab. Daß tatsächlich das Platin im Lauf der Zeit sich verändert, haben mir alle Versuche gezeigt; es wird im Lauf der Zeit brüchig oder brennt leicht durch. Ist die eben gegebene Erklärung richtig, so muß ein unedles Metall, weil sich diese adhärierende Verbindung leichter bildet als bei Pt, die Emissionsfähigkeit stärker herabsetzen. Dies zeigen auch tatsächlich die Versuche (§ 8). Ferner muß, wenn nach anhaltendem Erhitzen die Ströme konstant geworden sind, nach Heraufbringen von neuer Substanz auf den Heizdraht sich sehr schnell ein Gleichgewicht ausbilden, was die Versuche auch zeigen (§ 8).

§ 17. Die Versuche mit CuJ.

Noch nicht ganz geklärt sind die Verhältnisse bei CuJ. Die Versuche über e/m haben gezeigt, daß zweiwertige Cu-Ionen emittiert werden, es muß somit bei höherer Temperatur das Kupferjodür, wenn auch nur spurenweise in Kupferjodid übergehen. Hierfür scheinen auch manche Beobachtungen von Baedeker zu sprechen. Er findet, daß, wenn man Jod zu CuJ, das ein Isolator ist, zufügt, daß dann die Leitfähigkeit stark zunimmt. Er meint, daß hierbei metallische Leitfähigkeit auftritt. Dies ist sehr unwahrscheinlich, 1. weil die

1) E. Steubing, Ann. d. Phys. 64. S. 673. 1921; Zeitschr. f. Phys. 1. S. 426. 1920 findet, daß sich in Entladungsröhren PtJ_2 bildet. Vgl. auch Milbauer, Zeitschr. f. phys. Chem. 77. S. 381. 1911, Erklärung der Katalyse durch Bildung von PtO_2.

Leitfähigkeitszunahme auch auftritt bei AgJ, das unzweifelhaft elektrolytisch leitet (§ 13) und 2. die Emissionsfähigkeit nach Br- oder J-Zusatz auch bei den Zn- und Cd-Halogensalzen stark wächst, wo zweifellos elektrolytische Leitfähigkeit vorliegt. Man kann die von Baedeker gefundenen Tatsachen auch anders erklären und dadurch gleichzeitig eine Erklärung für meine Beobachtungen gewinnen. Aus CuJ bildet sich durch Jodzusatz CuJ_2; dieses zerfällt zum Teil und zeigt dabei einen ganz bestimmten Dampfdruck, wie z. B. $CaCO_3$ sich in $CaO + CO_2$ dissoziiert und dabei konstante Dampftensionen gibt. Die Menge des CuJ_2 hängt von dem Partialdruck des Jods ab. Da CuJ ein Isolator ist, CuJ_2 dagegen leitet, so wird das Präparat um so besser leiten, je mehr Jod zugegen ist. Da CuJ isoliert, CuJ_2 dagegen elektrolytisch leitet, müssen zweiwertige Ionen bei der Emission auftreten, wie die Versuche über e/m das dargetan haben.

Meine Erklärung beruht darauf, daß CuJ_2 entsteht und dieses elektrolytisch leitet, während Baedeker von seinen Präparaten behauptet, daß sie metallisch leiten. Nun hat er aber nachgewiesen, daß sie geschmolzen elektrolytisch leiten, und es ist sehr unwahrscheinlich, daß sie beim Erstarren sich in einen metallischen Leiter umwandeln. Baedeker scheint seine diesbezüglichen Versuche nicht für einwandsfrei angesehen zu haben; denn um noch ein sicheres Kennzeichen für die metallische Leitfähigkeit zu haben, bestimmt er bei seinen Präparaten den Halleffekt, der bisher bei Elektrolyten nicht gefunden ist. Diese Versuche von Baedeker sind aber keineswegs entscheidend. Die Tatsache, daß man bei flüssigen Elektrolyten keinen Halleffekt gefunden hat, rührt daher, daß beide Ionen nicht allzu verschiedene Beweglichkeiten haben; bei den festen Elektrolyten, wo, wie oben gezeigt, die Beweglichkeiten der beiden Ionen sehr verschieden sind, ist im Gegenteil ein Halleffekt zu erwarten. Die Erscheinung wird augenblicklich in meinem Laboratorium untersucht und sind noch mehrere Arbeiten im Gange, um die Verhältnisse bei den Kupferjodverbindungen aufzuklären.

Ergebnisse.

Expermenteller Teil.

1. Die Halogensalze des Cd, Zn, Ag, Th, ferner $FeCl_3$, $AlFl_3$, $AlCl_3$, $MgCl_2$, $CaFl_2$, NH_4J, NH_4Br, PbJ_2, $PbBr_2$,

$PbCrO_4$, CuJ_2 senden bei verhältnismäßig niedriger Temperatur positive Ionen aus.

2. $PbCl_2$ und $BaCl_2$ emittieren +- und −-Ionen.

3. NH_4NO_3, KNO_3, $NaNO_3$, $Ba(NO_3)_2$, $Ca(NO_3)_2$, $Cd(NO_3)_2$ senden ebenfalls nur +-Ionen aus. Indem sich $Ba(NO_3)_2$, $Ca(NO_3)_2$, $Cd(NO_3)_2$ zersetzen und in die Oxyde übergehen, geben sie Elektronen ab (Wehnelteffekt), $Cu(NO_3)_2$ und $Ni(NO_3)_2$ gaben keine Ströme, da sie sich sehr leicht zersetzen und die Oxyde nach Wehnelt unwirksam sind.

4. Zusatz der Halogene zu CdJ_2, $CdBr_2$, ZnJ_2, $ZnBr_2$ steigert die Emissionsfähigkeit.

5. Metallisches Zink und Cadmium setzen sie herab.

6. Sind die Salze auf Nickeldrähte niedergeschlagen, so ist die Emissionsfähigkeit bedeutend kleiner als auf Platin.

7. Die Ströme ändern sich bei Benutzung sowohl von Platin- als auch von Nickelunterlagen stark mit der Zeit; im allgemeinen nehmen sie anfangs mit der Zeit zu, erreichen ein Maximum und fallen dann anfangs schnell und nachher langsam.

8. Mit Zunahme der E.M.K. wächst die Stromstärke anfangs geradlinig, darauf folgt Sättigung und schließlich wieder Zunahme der Stromstärke infolge von Stoßionisation. Die Sättigung tritt bei kleinen E.M.K. auf, z. B. bei CdJ_2 bei 4 Volt.

9. Die Aussendung der Ionen beginnt bei ungefähr −1 Volt.

10. Aus e/m-Messungen geht hervor, daß die Salze positiv geladene Metallatome aussenden.

11. Die Leitfähigkeit des festen AgJ nimmt zu, wenn Jod hinzugebracht wird.

Theoretischer Teil.

12. Es werden folgende drei Sätze bewiesen:

Satz I. Diejenigen einheitlichen festen oder flüssigen Stoffe, welche bei einer bestimmten Temperatur +- oder −-Ionen, oder beide direkt aussenden, leiten bei dieser Temperatur elektrolytisch.

Satz II. Diejenigen einheitlich festen oder flüssigen Körper, welche bei einer bestimmten Temperatur Elektronen aussenden, leiten bei dieser Temperatur metallisch.

Satz III. Diejenigen Salze, bei denen nur die +-Ionen, bzw. nur die —-Ionen wandern, senden ausschließlich bei dieser Temperatur +- bzw. —-Ionen aus. Überwiegt bei der Elektrolyse die Wanderungsgeschwindigkeit des einen Ions, so werden überwiegend die schneller wandernden Ionen bei dieser Temperatur emittiert. Es besteht somit ein vollkommener Parallelismus zwischen den Erscheinungen, welche bei der Elektrolyse auftreten und der Emissionsfähigkeit für Ionen.

13. Die Tatsache, daß meistens nur +-Ionen ausgesandt werden und diese allein wandern, wird auf die größere Beweglichkeit des +-Ions zurückgeführt. Im festen Salz bilden sich Komplexe, z. B. Cd_nJ_{2n}, die in Cd^+ und in $Cd_{n-1}J_{2n}^-$ zerfallen.

14. Jod und Brom, welche Komplexsalze bilden, sprengen die großen Aggregate Cd_nJ_{2n}, infolgedessen nimmt die Zahl der Ionen zu.

15. Die zeitliche Änderung der Ströme wird darauf zurückgeführt, daß 1. Jod, Brom usw. die Emissionsfähigkeit steigern; indem sich aber mit der Zeit eine schlecht leitende Schicht auf dem Heizdraht bildet, können die negativen Ionen ihre Elektrizität nur schwer abgeben, infolgedessen nimmt die Stromstärke ab.

Die vorstehende Untersuchung wurde mit Unterstützung der Helmholtz-Gesellschaft durchgeführt. Für die Bewilligung von Mitteln spreche ich ihr meinen herzlichsten Dank aus.

Münster i. W., Physikalisches Institut, 6. Juli 1924.

(Eingegangen 10. Juli 1924.)

2. *Über Phosphoreszenzerregung durch Hochfrequenzstrahlen;* *von E. Rupp.*

(Aus dem Radiologischen Institut der Universität Heidelberg.)

Ausgehend von Hrn. Lenards lichtelektrischer Theorie der Phosphoreszenz konnte bei Erregung der Phosphore mit Licht und mit Kathodenstrahlen eine mit der Lichtemission eng verbundene *Leitfähigkeitsänderung als Folge inneren lichtelektrischen Effekts*[1]) nachgewiesen werden. So fanden die Hrn. Gudden und Pohl[2]) bei Erregung mit Licht ein Parallelgehen der spektralen Verteilung von Leitfähigkeitsänderung und Erregung der Lichtemission der Phosphore und so ergab sich bei Hitzeaustreiben[3]) des aufgespeicherten Phosphorlichtes die dabei auftretende Leitfähigkeitsänderung proportional der ausgetriebenen Lichtsumme. Bei Erregung mit Kathodenstrahlen[4]) konnte wahrscheinlich gemacht werden, daß der größte Teil der Leitfähigkeitsänderung durch sekundäre Kathodenstrahlen verursacht wird. — Es schien wichtig zu prüfen, ob solche Beziehungen auch bei Erregung mit *Hochfrequenzstrahlen* (*Röntgenstrahlen und γ-Strahlen*) noch erhalten bleiben. Auch sollte die Frage untersucht werden, ob Ätherwellen mit so großem $h\nu$-Wert den Phosphor unmittelbar

1) P. Lenard, Ausleuchtung und Tilgung der Phosphore durch Licht. Teil III. S. 80. Heidelb. Akad. 1918.

2) B. Gudden und R. Pohl, Zeitschr. f. Phys. 3. 98. 1920. Der für die Begründung der lichtelektrischen Theorie wichtige Nachweis des Parallelgehens der äußeren lichtelektrischen Wirkung (und damit der lichtelektrischen Wirkung überhaupt) mit der Erregungsverteilung war bereits durch die Herren Lenard und Saeland (Ann. d. Phys. 28. 476. 1909) und dann verfeinert durch Hrn. K. Göggel nachgewiesen (Ann. d. Phys. 67. 301. 1922, zuerst berichtet durch P. Lenard, Elster- und Geitel-Festschrift. S. 687. 1915).

3) E. Rupp, Ann. d. Phys. 70. 391. 1923.

4) E. Rupp, Ann. d. Phys. 73. 127. 1924.

lichtelektrisch erregen wie es für Licht im Dauer- und Ultraviolettprozeß bekannt ist oder ob die durch Hochfrequenzstrahlen aus den Atomen des gesamten Phosphormaterials befreiten lichtelektrischen Elektronen hoher Geschwindigkeit den größten Teil der Lichtemission und Leitfähigkeitsänderung verursachen. Anschließend daran wurde in vorliegendem auch erörtert, ob bestimmte Zentrengruppen (z. B. Zentren kurzer Dauer) bei Erregung durch Hochfrequenzstrahlen bevorzugt werden gegenüber Lichterregung und ob die für Licht bekannten auslöschenden Wirkungen — Ausleuchtung und Tilgung — hier auch vorhanden sind. Da durch Hochfrequenzstrahlen stets auch aus dem phosphoreszenzfähigen Metallatom solche Elektronen ausgelöst werden können, deren Geschwindigkeit der charakteristischen Hochfrequenzstrahlung des Metallatoms entspricht, sollte die Untersuchung schließlich auch Auskunft geben, ob diesen kernnahen Elektronen des phosphoreszenzfähigen Metallatoms[1]) im Vergleich zu den aus den Atomen des Füllmaterials ausgelösten Elektronen eine ausgezeichnete Rolle bei der Phophoreszenzerregung durch Hochfrequenzstrahlen zukommt. — Wegen der schwachen Erregbarkeit der Erdalkaliphosphore durch Hochfrequenzstrahlen wurden *Zinksulfidphosphore* zur Untersuchung gewählt, die ja auch in ihrer Leitfähigkeitsänderung ein viel ausgeprägteres Verhalten zeigen.[2])

Lichtsummen.

Die Röntgenstrahlen lieferte eine Glühkathodenröhre mit Wolframantikathode, betrieben mit Transformator bzw. Induktor. Für den Transformator war das Übersetzungsverhältnis bei dem verwendeten Wechselstrom bekannt; der Scheitelfaktor wurde bei 40000 Volt eff. aus Schlagweiten-

1) Ob bei der Leitfähigkeitsänderung der Phosphore durch Ätherwellen wie durch Kathodenstrahlen das Metallatom selber oder dessen Sulfid die Hauptrolle spielt, wie letzteres Hr. Tomaschek aus Untersuchungen über die seltenen Erdphosphore schließt (Heidelb. Habilitationsschrift 1924), bringt keine wesentlichen Abänderungen der in den Untersuchungen über Leitfähigkeitsänderung durchgeführten Schlusse. Es wäre nur gegebenenfalls „Metallatom" durch „Metallsulfid" zu ersetzen.

2) Es konnten hier die wohldefinierten von Hrn. Tomaschek im radiologischen Institut hergestellten Phosphore benutzt werden. (Vgl. R. Tomaschek, Ann. d. Phys. 65. 210. 1921.)

messungen zu 1,85 bestimmt und dieser Wert auch für höhere Spannungen als gültig angenommen. Zur Wegnahme der langwelligsten Strahlkomponenten wurde die Strahlung stets durch 0,5 mm Al gefiltert. Bei den Messungen dieses Abschnitts betrug die Effektivspannung 80000 Volt. — Das Phosphorpräparat wurde in ungefähr 0,1 mm dicker, auf Deckglas aufgetragener Schicht den Hochfrequenzstrahlen in etwa 70 cm Abstand von der Röhre ausgesetzt und seine Lichtsumme 1 Minute nach Schluß der Erregung lichtelektrisch gemessen.

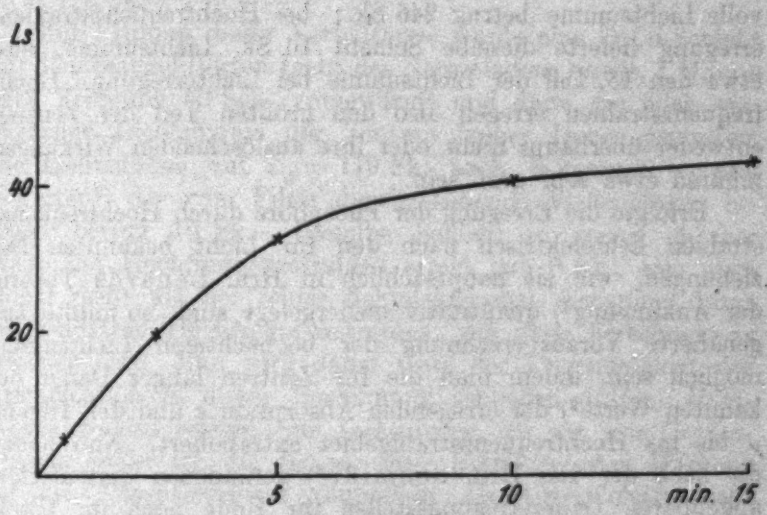


Fig. 1. ZnCu.

1. Den *Anstieg der Lichtsumme mit der Dauer der Erregung* zeigt für einen ZnCu α-Phosphor Fig. 1. Obwohl bei den vorliegenden Versuchsverhältnissen volle Durchstrahlung des Phosphorpräparats verbürgt ist, steigt die *Lichtsumme* doch nur *asymptotisch zum Grenzwert* der vollen Lichtsumme an. Die volle Lichtsumme wird auch, wie besonders untersucht, in sehr dünnen Schichten nur asymptotisch erreicht. Dieses asymptotische Ansteigen, das sonst bei Schichten bekannt ist, die für die erregende Strahlenart unendlich dick sind, hat seinen Grund offenbar in der verhältnismäßig *geringen Absorption* der Hochfrequenzstrahlen in ZnS, so daß bei den relativ langen Erregungszeiten Zentren kürzerer Dauer bereits wieder abgeklungen sind, Zentren langer Dauer jedoch

zur Lichtsumme selbst bei sehr langen Erregungszeiten immer noch hinzutreten. Bei der in Fig. 1 dargestellten Meßreihe stieg die Lichtsumme bei Steigerung der Erregungsdauer von 15 auf 30 Minuten nur noch um 5 v. H. Bei dieser geringen Zunahme der Lichtsumme wurde bei allen folgenden Messungen 15 Minuten erregt und angenommen, daß dann die volle Lichtsumme nahe erreicht sei.

2. Zum *Vergleich der Lichtsumme mit Hochfrequenzstrahlen mit der bei Lichterregung* wurde eine dünne ZnCu-Schicht mit dem blaugefilterten Licht eines Nernstbrenners erregt. Die volle Lichtsumme betrug 246 Sk.; bei Hochfrequenzstrahlenerregung lieferte dieselbe Schicht 16 Sk. Lichtsumme, also etwa den 15. Teil der Lichtsumme bei Lichterregung. Hochfrequenzstrahlen erregen also den größten Teil der Zentren entweder überhaupt nicht oder ihre auslöschenden Wirkungen müßten etwa sehr groß sein.

Erfolgte die Erregung der Phosphore durch Hochfrequenzstrahlen lichtelektrisch nach den für Licht bekannten Beziehungen, wie sie hauptsächlich in Hrn. Lenards Theorie der Anklingung[1]) quantitativ niedergelegt sind, so müßte angenäherte Vorausberechnung der beobachteten Lichtsumme möglich sein, indem man die für Zentren langer Dauer bekannten Werte[2]) der erregenden Absorption ε und der Tilgung μ bis ins Hochfrequenzstrahlgebiet extrapoliert. Nun haben die nach der von Hrn. Schmidt[3]) gefundenen Serienformel angebbaren Dauererregungsstellen ihr Ende noch im Ultravioletgebiet, so daß *für Hochfrequenzstrahlen nur* der geradlinig nach kurzen Wellen ansteigende *Ultravioletprozeß* in Frage kommt. Die erregende Absorption ε für Ultravioletterregung ist darstellbar durch die Gleichung[4])

$$\varepsilon = k\,(\nu - \nu_g)\,,$$

wobei für ZnCu $\lambda g = 480\ \mu\mu$ und $k = 5{,}1 \cdot 10^{-17}\ \varepsilon/\nu$. Für das Hochfrequenzstrahlgebiet, angenommen zu 0,2 Å Wellenlänge, wird so $\varepsilon = 7{,}8 \cdot 10^{2}\ \mathrm{cm^2/erg}$. Nimmt hierbei der Ökonomiekoeffizient p, wie zu erwarten, im Verhältnis der erregenden

1) P. Lenard, Lichtabsorption und Energieverhältnisse bei der Phosphoreszenz. Heidelb. Akad. 1914.

2) E. Rupp, Ann. 72. 94. 1923.

3) F. Schmidt, Ann. 64. 731. 1921.

4) Vgl. E. Rupp, Ann. 72. 112 und Fig. J.

Wellenlänge zur Wellenlänge der emittierten Bande ab, so erhält man $\varepsilon p = 300 \cdot 10^{-4}$. Entsprechend gilt für die kurzwellige Tilgung μ[1]):

$$\mu = k' (\nu - \nu_g) ,$$

wobei $k' = 0{,}96 \cdot 10^{-18}$. μ wird so für 0,2 Å, $\mu = 14$ cm²/erg. Die für Hochfrequenzstrahlen bei Übertragung der für Licht geltenden Verhältnisse für Zentren langer Dauer zu erwartende Lichtsumme berechnet sich nach $L = \frac{\varepsilon p L_d}{\varepsilon p + \mu}$ zu 0,3 Sk., wenn $L_d = 119$ Sk.[2])

Zur Prüfung dieser Verhältnisse wurde eine ZnCu-Schicht mit dem blaugefilterten Licht des Nernstfadens erregt, 1 Minute nach Erregung 50 Sek. vorgewärmt und dann die noch verbleibende Lichtsumme der Zentren langer Dauer gemessen. Die Lichtsumme auf $L_d = 119$ Sk. nach bekannten ε- und μ-Werten[3]) der vom Filter durchgelassenen Wellenlängen bezogen betrug 10 Sk. Dieselbe Schicht in genau gleicher Weise mit Hochfrequenzstrahlen erregt gab 8 Sk., also etwa 25mal mehr als bei reiner lichtelektrischer Erregung durch die benutzten Hochfrequenzstrahlen, wie oben berechnet, zu erwarten war. Man wird daher trotz der Ungenauigkeit der Extrapolation in dieser Berechnung schließen dürfen: *Hochfrequenzstrahlen erregen eine Lichtsumme, die um eine Größenordnung größer ist, als die aus ihrer lichtelektrischen Wirkung auf die Phosphorzentren* (aufgefaßt als Ultraviolettprozeß) *zu erwartende Lichtsumme.*

3. Zu der reinen Hochfrequenzstrahlerregung tritt also noch eine *andere Erregungsart* hinzu, die ihrerseits wieder von den Hochfrequenzstrahlen verursacht sein muß. Eine solche fremde Erregung liegt aber durch die *von den Hochfrequenzstrahlen ausgelösten lichtelektrischen Elektronen hoher Geschwindigkeit* auch unzweifelhaft vor. Hochfrequenzstrahlen werden stets im Füllmaterial sowie in den Phosphorzentren nach Maßgabe der Gleichung $e V = h \nu$ lichtelektrische Elektronen hoher Geschwindigkeit befreien. Die Zahl dieser schnellen Elektronen mag bei der geringen Hochfrequenzstrahlabsorption in der Phosphorschicht recht gering sein;

1) E. Rupp, a. a. O. S. 118.
2) Entsprechend a. a. O. S. 94. $L_d = 119$ Sk.
3) a. a. O. Tab. I. S. 94.

doch können diese Elektronen hoher Geschwindigkeit ganz beträchtliche Mengen *Sekundärelektronen* mittlerer und kleiner Geschwindigkeit auslösen, die dann den Hauptteil der Phosphoreszenzerregung verursachen. So kann z. B. ein Elektron in Luft von Atmosphärendruck bei einer Geschwindigkeit von 30000 Volt auf seinem Weg bis zur Absorption etwa 100 Sekundärelektronen (totale Sekundärstrahlung) befreien.[1])

Um diese Verhältnisse zu untersuchen, wurde die *Zahl der den Phosphor treffenden, lichtelektrisch durch Hochfrequenzstrahlen ausgelösten Elektronen künstlich vergrößert.* Ein ZnCu-Präparat auf Deckglas gab mit Hochfrequenzstrahlen erregt 1 Minute nach Schluß der Erregung 146 Sk. Lichtsumme. Dann wurde dasselbe Präparat mit Al-Folie von 0,008 mm Dicke bedeckt, die zwar einen geringen Bruchteil der Hochfrequenzstrahlung absorbiert, aber dafür lichtelektrische Elektronen in den Phosphor sendet, und wieder in gleicher Weise erregt. Die Lichtsumme stieg dabei auf 152 Sk. — Wurde der Schicht zur Vermehrung der Hochfrequenzstrahlabsorption im Phosphor eine kleine Menge Bi-Nitrat beigemischt, so stieg die Lichtsumme auf 154 Sk. Man erkennt daraus, daß *mit Vermehrung der lichtelektrisch durch Hochfrequenzstrahlen ausgelösten Elektronen die Lichtsumme zunimmt* und zwar bei Zumischung des stärker Hochfrequenzstrahlen absorbierenden Bi-Nitrats stärker als bei Bedeckung mit der Al-Folie.

Für Licht und für Kathodenstrahlen ist eine ausgeprägte *Energieheranziehung* der auftreffenden Strahlung durch die Phosphorzentren bekannt[2]); die *strahlabsorbierenden Querschnitte* der phosphoreszenzfähigen Metallatome reichen weit ins Füllmaterial hinein. Nimmt man für den ZnCu-Phosphor an, daß auch bei ihm, wie für CaBi α bekannt[3]), ein Erg Lichtsumme größenordnungsweise mit 10^{12} Metallatomen verbunden ist, so wäre für Hochfrequenzstrahlen ein absorbierender Zentrenquerschnitt von $10^{-12} \cdot \varepsilon \sim 10^{-10}$ cm^2 zu erwarten, was einer Kreisfläche mit einem Radius 10^{-5} cm entspricht; der Radius des

1) S. P. Lenard, Quantitatives über Kathodenstrahlen. Tab. IV. Heidelb. Akad. 1918.

2) P. Lenard, a. a. O. S. 156.

3) Lichtabsorption S. 43.

hochfrequenzstrahlabsorbierenden Querschnittes wäre damit rund 100mal größer als der für Licht (10^{-8} cm). Daß er tatsächlich *größer* sein muß *als der lichtabsorbierende Querschnitt* des wirksamen Metallatoms soll der folgende Abschnitt zeigen.

Ist die Phosphoreszenzerregung mit Hochfrequenzstrahlen großenteils auf lichtelektrische Elektronen hoher Geschwindigkeit zurückzuführen, so wird die Lichtsumme eines Phosphors bei dem zu erwartenden großen hochfrequenzstrahlabsorbierenden Querschnitt ansteigen, wenn man ihm einen *Phosphor anderen Metallzusatzes beimischt*; denn die in den Zentren des beigemischten Phosphors ausgelösten schnellen lichtelektrischen Elektronen werden den zu untersuchenden Phosphor zu verstärktem Nachleuchten erregen können. Dies zu prüfen, wurde dem obigen ZnCu α-Phosphor ungefähr dieselbe Menge ZnBi zugesetzt wie vorher Wismutnitrat; seine Lichtsumme stieg jetzt von 146 Sk. auf 165 Sk., also eine Lichtsummenzunahme um 19 Sk. Da der benutzte ZnBi-Phosphor bei Zimmertemperatur mit Licht erregt nicht feststellbar leuchtete, bei Temperatur der flüssigen Luft hingegen fast rein rot, so kann Fremderregung des ZnCu durch Licht einer dem ZnBi zukommenden Bande den Lichtsummenanstieg des ZnCu-Phosphors nicht verursacht haben. Bei dem Versuch mit beigemischtem Bi-Nitrat betrug die Wismutmenge ungefähr das 1000fache derjenigen im ZnBi-Phosphor und trotzdem war im letzteren Falle der Lichtsummenanstieg um 11 Sk. größer als bei Bi-Nitratzumischung. — Damit wäre einerseits ein sehr großer hochfrequenzstrahlabsorbierender Querschnitt der Phosphorzentren nachgewiesen und andererseits ein großer Teil der Phosphoreszenzerregung auf durch Hochfrequenzstrahlen lichtelektrisch ausgelöste Elektronen zurückgeführt.

Phosphoreszenzerregung bei Bestrahlung mit Hochfrequenzstrahlen findet also großenteils durch lichtelektrische von den Hochfrequenzstrahlen befreite Elektronen statt, wobei die *Energieheranziehung der Hochfrequenzquanten in die Phosphorzentren durch die großen hochfrequenzstrahlabsorbierenden Querschnitte* dieser Zentren wesentlich *verstärkt* wird. In den folgenden Abschnitten werden diese Schlüsse noch weitere Stützen finden.

Leitfähigkeitsänderung.

Zur Untersuchung der von Hochfrequenzstrahlen im Phosphorzentrum ausgelösten Elektrizitätsmenge wurde stets

der *Erstausschlag* bei Bestrahlung in kleinen Zeiten und kleinen Intensitäten[1]) *ballistisch* gemessen. Der Phosphor wurde dabei 2—5 Sek., selten bis 10 Sek. lang der Hochfrequenzstrahlung ausgesetzt. Die im folgenden angegebenen Ausschläge sind stets auf 1 Sek. reduziert. Es waren immer *Differenzmessungen* zwischen ohne Metallzusatz geglühtem Zinksulfid und dem zu untersuchenden Phosphor erforderlich. Dabei fand der bereits früher beschriebene Kondensator[2]) mit zwei Rinnen Anwendung. Um diese Differenzmessungen schneller durchführen zu können, wurde eine Brückenschaltung benutzt. Die Pole der Hochspannungsbatterie waren mit je einem der äußeren Messingstreifen des Kondensators und mit den Enden eines dazu parallel liegenden, veränderlichen Widerstands verbunden. Zwischen dem mittleren Metallstreifen und der Mitte des Widerstands war das als Nullinstrument benutzte Drehspulgalvanometer (Hartmann und Braun, Schwingungsdauer 18 Sek.) eingeschaltet. Zuerst wurden beide Rinnen mit feinkörnigem Zinksulfid — in jede Rinne stets dasselbe Gewicht — angefüllt, der Kondensator bestrahlt und der Ausschlag des Galvanometers auf die Nullstellung ausgeglichen. Dann wurde die eine Rinne mit der gleichen Gewichtsmenge des durch dasselbe feine Sieb gesiebten Phosphorpulvers gefüllt und der jetzt bei Bestrahlung sich einstellende ballistische Ausschlag als die den phosphoreszenzfähigen Metallatomen zukommende Leitfähigkeitsänderung gemessen. Dieser Ausschlag stimmt mit dem nach der früheren Methode[3]) ermittelten innerhalb der Meßfehler genügend überein. Aus Messungen nach dieser früheren Methode, wobei zuerst die Leitfähigkeitsänderung des ZnS für sich, dann die des Phosphors bestimmt wird, wurde festgestellt, daß die den Phosphorzentren zukommende Leitfähigkeitsänderung 10—20 Proz. der Gesamtleitfähigkeitsänderung des Zinksulfids beträgt.

1. Den *Anstieg der den phosphoreszenzfähigen Metallatomen zukommenden Leitfähigkeitsänderung mit dem elektrischen Feld* am Kondensator (Rinnenabstand 1 mm) zeigt Fig. 2.

---

1) Entsprechend dem „Primärstrom" der Hrn. Gudden und Pohl. S. Zeitschr. f. Phys. 7. 65. 1921. Über die Träger der Leitfähigkeitsänderung s. E. Rupp, Ann. d. Phys. 78. S. 182. 1924.

2) E. Rupp, Ann. d. Phys. 78. S. 128. 1923. Fig. 1.

3) a. a. O. S. 128.

Man erkennt ein langsam *asymptotisches Ansteigen zum Sättigungsgrenzwert*, ein Verhalten, wie es für pulverförmige Körper von den Hrn. Gudden und Pohl auch bei Lichterregung gefunden wurde.[1])

2. Wichtige Aufschlüsse versprach die Untersuchung der *Abhängigkeit der Leitfähigkeitsänderung von der Wellenlänge*

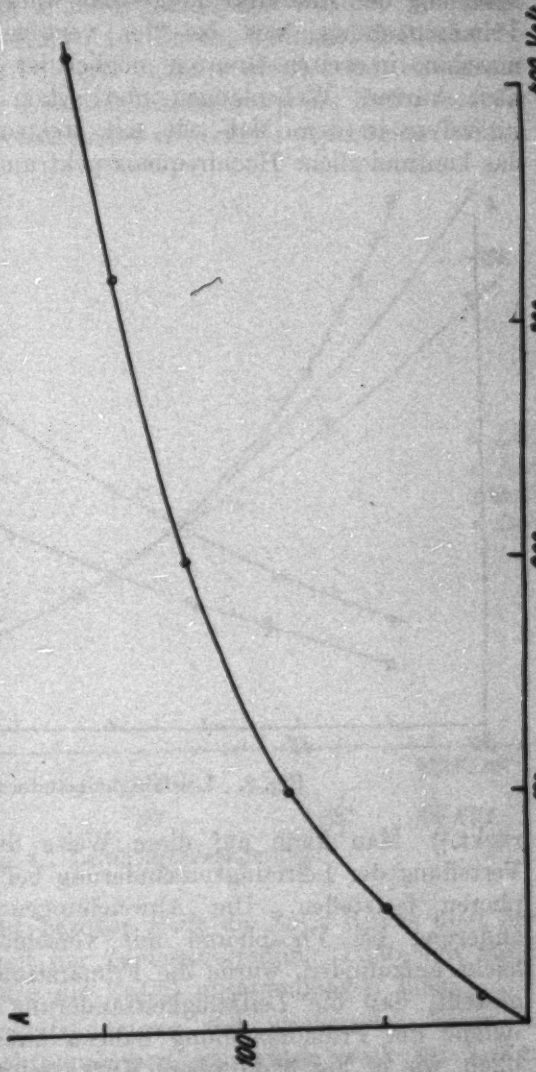


Fig. 2. ZnO$_4$. Leitfähigkeitsänderung.

1) B. Gudden u. R. Pohl, Zeitschr. f. Phys. 21. S. 1. 1924. — Wir nehmen in Obigem nicht an, daß bei Sättigung die Gesamtzahl der im Phosphor freiwerdenden Elektronen zur Messung gelange, sondern nur ein gewisser im selben Phosphor (bei gleicher Temperatur) konstanter Bruchteil derselben. Es sei dabei bemerkt, daß die Versuche der Hrn. Gudden und Pohl an Diamant (Zeitschrift f. Phys. 17. 331. 1923), den (von den Verfassern nicht gezogenen) bemerkenswerten Schluß zulassen, daß aus dem Diamant *sämtliche* freiwerdenden Elektronen ohne jede Absorption herausgeführt werden können. (Das von den Verfassern in den Vordergrund gestellte Erfülltsein des „Quantenäquivalents" war bereits durch Nachweis des Ökonomiekoeffizienten 1 bei einen CaBi-Phosphor genügend sichergestellt. Vgl. P. Lenard, Lichtabsorption bei den Phosphoren. S. 69. Heidelb. Akad. 1914.)

der auftreffenden Hochfrequenzstrahlung. Die verschiedenen Wellenlängenbereiche konnten durch verschiedene Primärspannung des Induktors hergestellt werden. Erhöht man die Primärspannung, was bei der verwendeten Wechselstrommaschine in weiten Grenzen möglich ist, so erscheinen immer neue kürzere Wellenlängen und schon vorhandene werden intensiver in dem Maß wie mit steigender Primärspannung das kontinuierliche Hochfrequenzspektrum nach kurzen Wellen

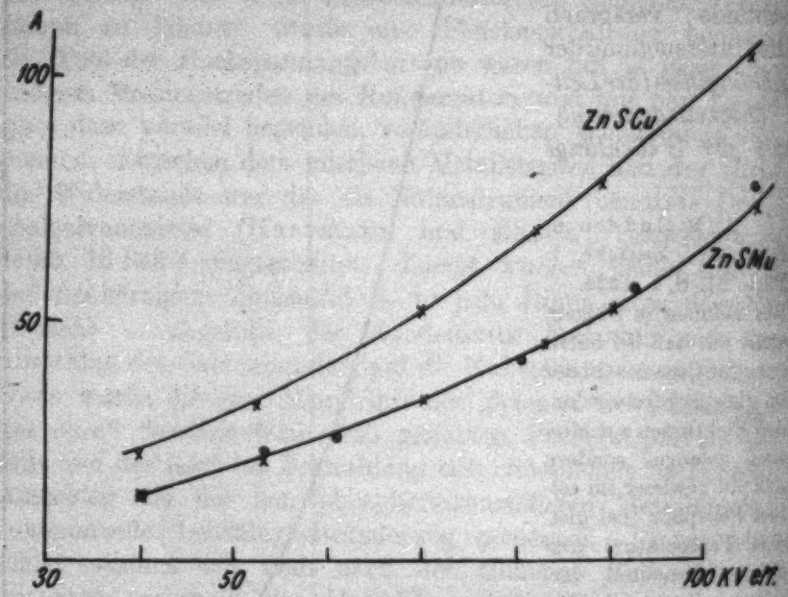


Fig. 8. Leitfähigkeitsänderung.

rückt.[1]) Man kann auf diese Weise die relative spektrale Verteilung der Leitfähigkeitsänderung bei verschiedenen Phosphoren feststellen. Um Abweichungen der Leitfähigkeitsänderung bei Phosphoren mit verschiedenem Metallzusatz leicht aufzufinden, wurde die Primärstromstärke stets so eingestellt, daß die Leitfähigkeitsänderung für ZnCu mit Zunahme der Primärspannung nahezu auf einer geraden Linie blieb, wie in Fig. 8 die obere Kurve zeigt.

Unter denselben Stromstärke- und Spannungsverhältnissen wie hier für ZnCu wurde die spektrale Verteilung der

1) Das Hinzutreten der Wo-K-Strahlung kann dabei die hier zu untersuchenden Gesetzmäßigkeiten nicht störend beeinflussen.

Leitfähigkeitsänderung für verschiedene Phosphore ermittelt. In Fig. 3 zeigt die untere Kurve die Leitfähigkeitsänderung eines ZnMn-Phosphors in ihren gemessenen Werten. Reduziert man die obere ZnCu-Kurve auf ZnMn, dadurch, daß man die Ausschläge für 40000 Volt eff. einander gleich setzt, so erkennt man aus Fig. 3: *Die Leitfähigkeitsänderung des ZnCu und des ZnMn hat in ihren Relativwerten einheitlichen spektralen Verlauf.*

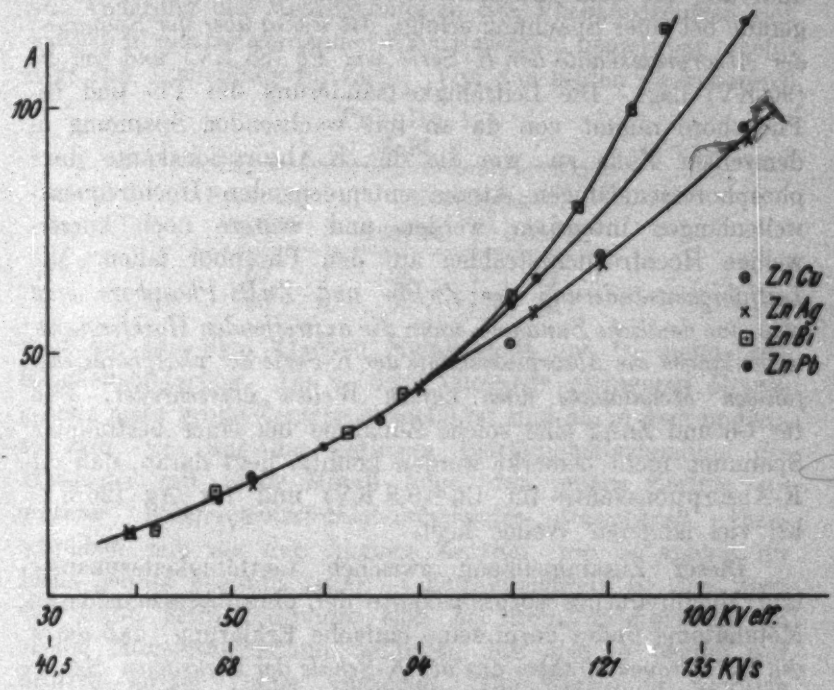


Fig. 4. Leitfähigkeitsänderung.

Auf gleiches Gewicht bezogen läuft die ZnCu-Kurve über der ZnMn-Kurve, was mit der Zentrenverteilung (ZnMn hat mehr Zentren langer Dauer als ZnCu) zusammhängen mag.

Diese Leitfähigkeitsänderung mit wachsender Frequenz der erregenden Hochfrequenzstrahlen wurde noch für ZnAg, ZnBi und ZnPb gemessen und die Ausschläge bei 40000 Volt eff. auf den Ausschlag der Leitfähigkeitsänderung des ZnCu als Bezugspunkt reduziert. Die so erhaltenen Relativkurven sind in Fig. 4 zusammengestellt. Außer der Effektivspannung ist hier auch die aus dem Scheitelfaktor 1,35 berechnete

Scheitelspannung angegeben. Man sieht, daß die *Kurve für ZnAg mit der für ZnCu* (und damit auch mit der für ZnMn) trotz der Unterschiede in der Zentrenverteilung und im Atomgewicht der phosphoreszenzfähigen Metallatome recht gut *zusammenfällt*. Hingegen biegen die *Kurven für ZnBi und ZnPb bei ungefähr derselben Spannung* (etwa 95 KV) *nach oben* ab. Dieses plötzliche Ansteigen der Leitfähigkeitsänderung für beide Phosphore ist um so auffallender als es gerade bei einer Spannung erfolgt, die *wenig über der Spannung der Absorptionskante der K-Serie von Pb* (88 KV) *und von Bi* (90 KV) liegt. Die Leitfähigkeitsänderung der Pb- und Bi-Phosphore nimmt von da an mit wachsender Spannung in demselben Maße zu, wie die der K-Absorptionskante ihrer phosphoreszenzfähigen Atome entsprechenden Hochfrequenzwellenlängen intensiver werden und weitere noch kürzerwellige Hochfrequenzstrahlen auf den Phosphor fallen. Die *Leitfähigkeitsänderung der ZnPb- und ZnBi-Phosphore zeigt also eine deutliche Zunahme, wenn die auftreffenden Hochfrequenzwellenlängen die Absorptionskante der K-Serie der phosphoreszenzfähigen Metallatome nach kurzen Wellen überschreitet.* Daß für Cu und ZnAg eine solche Zunahme bei einer bestimmten Spannung nicht bemerkt werden konnte, liegt daran, daß die K-Absorptionskante für Cu (8,9 KV) und für Ag (26 KV) bei viel längeren Wellen liegt.

Dieser Zusammenhang zwischen Leitfähigkeitszunahme und Hochfrequenzabsorptionskante der phosphoreszenzfähigen Metallatome findet darin seine einfache Erklärung, daß *durch die Hochfrequenzstrahlen aus der K-Schale der wirksamen Metallatome lichtelektrische Elektronen hoher Geschwindigkeit*, entsprechend dem hohen $h\nu$-Wert der absorbierten Strahlung, ausgelöst werden. Diese schnellen Elektronen können beträchtliche Mengen Sekundärelektronen befreien und diese Sekundärelektronen werden dann die Zunahme der Leitfähigkeitsänderung verursachen. Daß die Sekundärelektronen die Phosphorzentren auch zur Lichtemission erregen, soll im nächsten Abschnitt gezeigt werden.

3. Bei dieser Leitfähigkeitszunahme spielt auch der große *hochfrequenzabsorbierende Querschnitt des Phosphorzentrums* eine hervorragende Rolle. Wurde einem ZnBi-Phosphor die 10fache Metallmenge als Bi-Nitrat zugemischt, so war der Galvano-

ausschlag jetzt unverändert derselbe. Es liegt das offenbar daran, daß das Bi-Atom in seiner Bindung im Phosphorzentrum ein viel weiter in den Raum sich erstreckendes Kraftfeld besitzt als im Bi-Nitrat. Man darf daraus schließen, daß die Valenzelektronen des Wismutatoms in ihrer Verkettung mit dem Schwefelatom des ZnS nur teilweise in Anspruch genommen werden. *Für Phosphore* wird also *das sog. Additionstheorem der Hochfrequenzstrahlabsorption ungültig.*[1]) — Daß jedoch eine Änderung des Metallgehalts in den Phosphorzentren sich deutlich in der freiwerdenden Elektronenzahl bemerkbar macht, zeigt Tab. 1 ebenfalls für ZnBi. Von den beiden Phosphoren[2])

Tabelle 1.

ZnBi.

Spannung eff. KV.	Metallmenge 0,001 Bi	0,004 Bi
52	36	42
80	68	80

zeigt der mit dem 4fachen Metallgehalt nur $^1/_4$ mehr Leitfähigkeitsänderung. Da in dem Phosphor geringeren Metallgehalts mehr große Zentren ausgebildet sind als in dem andern, so wird, wie aus der geringen Leitfähigkeitszunahme des Phosphors mit mehr Metall folgt, den *großen Zentren ein größerer hochfrequenzstrahlabsorbierender Querschnitt* zuzuschreiben sein als den kleinen Zentren, wie es analog für Licht bereits bekannt ist.[3]) — Erwähnenswert ist hier noch daß beide ZnBi-Phosphore sich bei Zimmertemperatur im oberen Momentanzustand befinden, daß also in beiden nur Zentren kurzer Dauer vorliegen. Die begrifflich wichtige Unterscheidung zwischen großen Zentren und Zentren großer Dauer führt hier zu dem physikalischen Ergebnis, daß die größeren strahlabsorbierenden Querschnitte den großen Zentren zugehören, unabhängig von der Temperaturlage, soweit nicht bei höherer Temperatur ein Zerfall der Zentren eingetreten ist.[4]) Daß großen Zentren eine verhältnismäßig größere Leit-

1) Auch bei Sekundärkathodenstrahlung wird für Phosphore das Gesetz der atomaren Addidivität ungültig. Vgl. P. Lenard, Lichtsummen bei Phosphoren S. 38. Heidelb. Akad. 1912.

2) R. Tomaschek, a. a. O. Tab. V. Nr. 5 und 11.

3) „Lichtabsorption" S. 45.

4) S. H. Kuppenheim, Ann. d. Phys. 70. S. 81. 1923.

fähigkeitsänderung zukommt, wird im nächsten Abschnitt noch näher ausgeführt werden.

Lichtsumme und Leitfähigkeitsänderung.

1. Ein *Parallelgehen von Lichtsumme und Leitfähigkeitsänderung während der Erregung* ähnlich der früher gefundenen Proportionalität der Lichtsumme und Leitfähigkeitsänderung bei Hitzeaustreiben des Phosphorlichtes[1]), ließ sich auch hier erwarten, falls die Phosphoreszenzerregung und die Leitfähigkeitsänderung durch die Hochfrequenzstrahlen Wirkung lichtelektrischer Kathodenstrahlen bzw. Wirkung der Sekundärelektronen dieser Kathodenstrahlen ist. Allenfalls konnte jedoch vollständige Proportionalität zwischen Lichtsumme und Leitfähigkeitsänderung durch selektives Hervortreten bestimmter Zentrengruppen weitgehend beeinträchtigt werden. Die in Tab. 2 niedergelegten Messungen an zwei ZnCu-Phosphore verschiedenen Metallgehalts bei Änderung der auftreffenden Hochfrequenzstrahlwellenlängen schaffen hier nähere Aufklärung.

Tabelle 2.

ZnCu.

Spannung eff. KV	Metallmenge 0,0001 Cu		0,001 Cu		$\frac{\text{Lichtsumme}}{\text{Leitfähigkeitsänderung}}$ 0,0001	$\frac{\text{Lichtsumme}}{\text{Leitfähigkeitsänderung}}$ 0,001
	Lichtsumme	Leitfähigkeitsänderung	Lichtsumme	Leitfähigkeitsänderung		
52	24	18	35	25	1,32	1,40
70	52	40	82	57	1,30	1,44
95	98	74	154	103	1,33	1,49

Wie man sieht, steigt für den Phosphor *mit wenig Metall* (0,0001 g Cu/1 g ZnS) bei Übergang zu kürzerwelligen Hochfrequenzstrahlen *die Leitfähigkeitsänderung proportional der Lichtsumme* an. Bei dem Phosphor *mit größerem Metallgehalt* jedoch steigt die *Lichtsumme stärker* als die Leitfähigkeitsänderung. Also auch hier wieder eine Bevorzugung der großen Zentren, die im Phosphor mit weniger Metallgehalt in größerer Zahl ausgebildet sind, zur Leitfähigkeitsänderung.

Die größere Zahl der von großen Zentren gelieferten Sekundärelektronen findet darin ihre Erklärung, daß die im

1) E. Rupp, Ann. 70. 398. 1923.

Füllmaterial des Phosphors lichtelektrisch durch Hochfrequenzstrahlen ausgelösten Elektronen hoher Geschwindigkeit durch die größeren sekundärstrahlenden Querschnitte der großen Zentren vorzüglich in diese hineingezogen werden und in ihnen eine oft beträchtliche Zahl Sekundärelektronen befreien, die als Leitfähigkeitsänderung zur Messung kommen.

2. Diese Erklärung wird durch folgende Messungen an ZnPb weiterhin gestützt. Es wurde wieder Leitfähigkeitsänderung und Lichtsumme in Abhängigkeit von den auftreffenden Hochfrequenzstrahlwellenlängen untersucht. Die Lichtsumme mußte, um gut meßbar zu werden, bei der Temperatur der flüssigen Luft erregt werden. Der Phosphor wurde auf einem in flüssige Luft tauchenden Al-Block erregt und von da auf das Heizblech vor die bereits geöffnete lichtelektrische Zelle gebracht. Tab. 3 zeigt die Meßergebnisse für die blaue β-Bande.[1])

Tabelle 3.

ZnPb (0,0002 g Pb/1 g ZnS).

Spannung eff. KV	Lichtsumme	Leitfähigkeitsänderung	Lichtsumme / Leitfähigkeitsänderung
48	48	32	1,50
60	65	43	1,52
73	74	48	1,54
80	124	72	1,72
95	188	104	1,80

Die Lichtsumme steigt auch hier zuerst proportional mit der Leitfähigkeitsänderung beim Auftreffen immer kürzerwelliger Hochfrequenzstrahlen. Sobald man sich aber *der K-Absorptionskante des wirksamen Metallatoms nähert, steigt die Lichtsumme beträchtlich stärker* an als die Leitfähigkeitsänderung. Da die Absorptionskante nicht Erregungsmaximum sein kann im Sinne der optischen Dauererregungsstellen, die Lichtsumme jedoch mit Erreichen der Absorptionskante stärker ansteigt, so wird der Erregungsvorgang ein anderer sein als für Licht. Wieder findet man die einfachste Erklärung hierfür in den durch Hochfrequenzstrahlen lichtelektrisch ausgelösten Kathodenstrahlen. Die beim Erreichen der Absorptionskante

1) R. Tomaschek, a. a. O. Tab. VI. Nr. 4.

aus der K-Schale des Atoms mit sehr hoher Geschwindigkeit ausgelösten Elektronen erregen beim Durchqueren einer Reihe kleiner Zentren diese Zentren zur Lichtemission durch Sekundärstrahlbefreiung, wodurch die Zunahme der Lichtsumme zustande kommt. Ein Teil dieser Sekundärelektronen wird unmittelbar zur Leitfähigkeitsänderung beitragen, während ein anderer Teil infolge der weit in die Umgebung ragenden Kraftfelder der großen Zentren diese Zentren durchquert und so auch die Lichtsumme weiter vergrößern kann.

Ausleuchtung durch Hochfrequenzstrahlen.

Es sollen hier noch einige Messungen zum *Nachweis einer Ausleuchtung durch Hochfrequenzstrahlen* mitgeteilt werden. Ausleuchtung als *molekular-lokale Temperaturerhöhung*[1]) äußert sich bei Phosphoren darin, daß Zentren längerer Dauer in solche von kurzer und kürzester Dauer verwandelt werden.

Ein einfacher Versuch gestattet das Vorhandensein einer Ausleuchtung an Phosphoren durch auftreffende Hochfrequenzstrahlen qualitativ nachzuweisen. Man verteilt einen ZnCu-Phosphor so zwischen zwei Glasplatten, daß man eine gleichmäßig leuchtende Fläche erhält. Erregt man zuerst die ganze Fläche mit ultraviolettem Licht, verdunkelt dann die eine Flächenhälfte durch ein übergelegtes schwarzes Papier, so leuchtet während neuer Belichtung die unverdeckte Hälfte heller als die abgedeckte. — Macht man nun denselben Versuch mit Hochfrequenzstrahlen: Also Fläche erst mit Licht erregen, einige Zeit abklingen lassen und jetzt während der Hochfrequenzbestrahlung die eine Hälfte mit Blei abdecken, so leuchtet die unbedeckte Hälfte zuerst deutlich auf; aber schnell sinkt ihr Leuchten und kommt bald unter die Helligkeit der abgedeckten, normal abklingenden Hälfte.[2])

---

1) Vgl. P. Lenard, Ausleuchtung und Tilgung. Teil III. S. 66. 1918 — Die durch Messungen an Phosphoren eingehend untersuchte „molekular-lokale Temperaturerhöhung" scheint auch in anderen Stoffen als Wirkung von Wellenstrahlung aufzutreten. Hr. F. Dessauer nimmt an, daß sie auch bei der physiologischen Wirkung der Hochfrequenzstrahlen eine Rolle spiele und nennt sie dort „Punktwärme". Vgl. F. Dessauer, Zeitschr. f. Phys. 12. 38. 1923.

2) Bei längerer Bestrahlungszeit stellt sich natürlich für die bestrahlte Hälfte ein Gleichgewichtszustand her und die abgedeckte, abklingende Hälfte wird dunkler als die andere.

Diese Ausleuchtung wurde auch quantitativ verfolgt *in ihrer Abhängigkeit von der Zentrendauer*. Tab. 4 zeigt die Messungen an ZnCu. Die erste Spalte gibt die Zeit nach Schluß der Erregung, zu der die Lichtsumme gemessen wurde. Spalte 2 gibt die Lichtsummenwerte, wie sie bei Erregung mit blaugefiltertem Nernstlicht erhalten wurden. Jetzt wurde die Phosphorschicht sowohl mit Nernstfaden wie gleichzeitig mit Hochfrequenzstrahlen 10 Min. bestrahlt; die so erhaltenen, jezt verminderten Lichtsummen zeigt Spalte 3.

Tabelle 4.

ZnCu.

Abklingzeit	Licht	Licht und Hochfrequenzstrahlen	$\frac{L}{L+H}$
20 Sek.	112	82	1,36
10 Min.	16,1	10,2	1,58

Aus dem Verhältnis der Lichtsumme mit Lichterregung zu der mit Licht- und Hochfrequenzstrahlerregung ersieht man, daß die *lichtsummenvermindernde Wirkung die Zentren langer Dauer stärker erfaßt* als die kurzer Dauer. Nun wirkt Ausleuchtung durch Licht in derselben Weise[1]) — Tilgung hingegen umgekehrt — so daß also auch in dieser Beziehung Ausleuchtung des Phosphorlichtes durch auftreffende Hochfrequenzstrahlen nachgewiesen wäre. Ob die Ausleuchtung reine Hochfrequenzstrahlwirkung ist oder ob sie, was wahrscheinlicher, durch die verschiedenen Phosphorbanden, die durch Sekundärkathodenstrahlen außer der zu untersuchenden Bande stets auch mit erregt werden, hervorgerufen wird, wird aus Untersuchung der Phosphoreszenzerregung mit Kathodenstrahlen zu entscheiden sein.[2])

Phosphoreszenzerregung mit γ-Strahlen.

Die für die Phosphoreszenzerregung mit Röntgenstrahlen im vorstehenden zutage getretenen Gesetzmäßig-

1) P. Lenard, a. a. O. Teil II. S. 23.

2) Eine solche Untersuchung ist zurzeit im hiesigen radiologischen Institut im Gange.

keiten lassen sich für Erregung mit den kürzestwelligen Hochfrequenzstrahlen, den γ-Strahlen, noch in verstärktem Maße erwarten. Es wurden daher Lichtemission, Lichtsumme und Leitfähigkeitsänderung verschiedener Phosphore einer Untersuchung mit den γ-Strahlen eines Radiumpräparats unterworfen.

Das Radiumpräparat (37 mg Ra-Element) befand sich in doppelter Silberkapsel. Der zu untersuchende Phosphor wurde meist in 1 cm Abstand vom Präparat der γ-Strahlung ausgesetzt. Die β-Strahlung wurde durch die Silberumhüllung absorbiert.

Lichtemission. Die Bandenemission der Phosphore zeigt bei Erregung mit Licht und mit Kathodenstrahlen oft bemerkenswerte Unterschiede. Besonders treten bei Kathodenstrahlen Kältebande, die bei Lichterregung erst bei der Temperatur der flüssigen Luft deutlich feststellbar werden, in oft recht erheblicher Intensität noch bei Zimmertemperatur auf. Es war daher wichtig, die durch γ-Strahlen erregten Phosphorbanden mit denen bei Licht- und Kathodenstrahlerregung auftretenden zu vergleichen. Die *Momentanerregung* mit γ-Strahlen ist *äußerst gering* infolge der geringen Strahlabsorption. Bei Erdalkaliphosphoren konnte stets nur ein fahles Leuchten ohne kennzeichnende Farbunterschiede beobachtet werden. Das hellste Leuchten während der Erregung wurde bei den ZnCu-Phosphoren festgestellt, die deutlich die grüne α-Bande emittieren. Im *Nachleuchten* hingegen ließen sich bei einer Reihe Phosphore gute Beobachtungen durchführen. Der Phosphor, dessen Licht vorher durch Erwärmen ausgetrieben worden war, wurde etwa 12 Stunden im Dunkeln den γ-Strahlen ausgesetzt. Nach dieser Erregung ist er vollständig dunkel, es sind also nur die Zentren länger und längster Dauer erregt. Nur ZnCu α leuchtet merklich grün. Bringt man den Phosphor jetzt auf ein Heizblech und treibt das aufgespeicherte Licht durch ziemlich schnelles Erwärmen aus, so läßt sich meist ganz gut die Emissionsbande mit einem Spektroskop feststellen. Die so untersuchten Phosphore sind in Tab. 5 zusammengestellt. Dieselben Phosphore wurden außerdem mit Licht einer Eisenlampe und mit Kathodenstrahlen (0,3 Lg) erregt in ihrem Nachleuchten unter-

sucht.[1]) Die angegebenen Banden sind die dabei am intensivsten auftretenden. Klammer bedeutet schwächer, aber deutlich feststellbar, 0 bedeutet überhaupt kein Leuchten, auch nicht momentan.

Tabelle 5.

Nachleuchten bei γ-Strahlerregung.

Phosphor	Licht	Kathodenstrahlen 0,3 Lg	γ-Strahlen
ZnCu 0,0001 g Cu	$\alpha\,(\beta)$	$\alpha\,(\beta)\,\delta$	$\alpha\,\delta$
ZnCu 0,0001 g Cu hochgeglüht	α	$\alpha\,\delta$	δ
ZnMn 0,002 g Mn	α	$\alpha\,(\gamma)$	$\alpha\,\gamma$
CaBi 1 n	α	$\alpha\,(\beta)\,\gamma$	$\alpha\,\gamma$
SrBi 1 n	α	$\alpha\,\gamma$	$\alpha\,\gamma$
CaNi	α	β	β
Borsäurephenanthren	grün	0	0

Die Tabelle läßt erkennen, daß *die Banden, die durch Kathodenstrahlen am stärksten erregt* werden, *auch durch γ-Strahlen am stärksten* zum Nachleuchten kommen. Besonders wichtig ist dabei, daß *Kältebanden*, die durch Licht erst bei tiefen Temperaturen nachweisbar sind, bei Kathoden- und γ-Strahlerregung bei Zimmertemperatur noch stark aufspeichern können. So zeigte der hochgeglühte[2]) ZnCu-Phosphor der durch Licht ausschließlich grün nachleuchtet, bei Kathodenstrahlerregung und folgendem Hitzeaustreiben erst weißlichgrünes Leuchten und später bei etwa 150° C nur noch ein rotes Leuchten, dessen spektrale Lage mit der der Kältebande δ übereinstimmt. Derselbe Phosphor, mit γ-Strahlen 12 Stunden erregt, leuchtet beim Erwärmen zunächst gar nicht, bis bei etwa 150—200° C ein rotes Aufleuchten von verhältnismäßig großer Intensität zu beobachten ist, das in seiner spektralen

1) Das Nachleuchten der ZnS-Phosphore durch Röntgenstrahlen stimmt mit dem durch Kathodenstrahlen überein, ist nur von weit geringerer Intensität. Das Nachleuchten der anderen Phosphore der Tab. 5 durch Röntgenstrahlen konnte wegen zu schwacher Intensität nicht genau genug festgestellt werden. Die bei γ-Strahlen verwendete Methode langer Erregungsdauer mit nachfolgendem Hitzeaustreiben hätte die Apparatur zu sehr beansprucht.

2) Hohe Temperatur begünstigt das Auftreten der δ-Bande. Vgl. R. Tomaschek, Ann. d. Phys. 65. 200. 1921.

Lage mit der δ-Bande zusammenfällt. Ganz entsprechend leuchtet der mit Kathodenstrahlen oder γ-Strahlen erregte CaBi 1 n bei allmählichem Erwärmen erst weißlichblau und schließlich bei hoher Temperatur deutlich rot im Lichte der Kältebande γ.[1]) Auffalllend ist auch das Verhalten eines CaNi-Phosphors, der durch Licht erregt rot nachleuchtet, durch Kathoden- und γ-Strahlen jedoch kräftig gelb. Borsäurephosphore werden durch Kathoden- und γ-Strahlen überhaupt nicht erregt. Wieso Kältebanden bei Kathoden- und γ-Strahlerregung bei Zimmertemperatur noch stark aufspeichern, so daß für diese Banden sogar Zentren längerer Dauer als für CaBi α in reichlicher Zahl auftreten, soll hier nicht weiter behandelt werden. Wichtig ist hier, daß γ-Strahlen ausschließlich solche Banden erregen, die auch von schnellen Kathodenstrahlen kräftig erregt werden. Daraus ist zu folgern, daß γ-Strahlen hauptsächlich durch ihre schnellen lichtelektrischen Kathodenstrahlen den Phosphor erregen, was ganz übereinstimmend auf anderem Wege für längerwellige Hochfrequenzstrahlen in den vorhergehenden Abschnitten nachgewiesen wurde. Dieses Ergebnis wird durch die folgenden Lichtsummenmessungen bei γ-Strahlerregung noch wesentlich gestützt.

Lichtsummen. Die Lichtsummenwerte bei γ-Strahlerregung sind naturgemäß sehr klein, da die Strahlabsorption im Phosphor sehr gering ist und nur Zentren längster Dauer für die Messung in Betracht kommen. Zur Lichtsummenmessung wurde daher ein CaBi 1 n verwendet in etwa 1 mm dicker Schicht auf Deckglas. Die Messung erfolgte nach den in Fig. 5 angegebenen Erregungszeiten (in Stunden), 15 Min. nach Erregung, mit einer lichtelektrischen KA-Zelle. Die so erhaltenen Lichtsummen zeigt Fig. 5.

Die *Lichtsumme steigt* bis gegen 25 Stunden Erregungszeit proportional der Zeit an, dann wendet sich die Kurve *asym-*

1) Hr. R. Stadler hat im radiologischen Institut für Kathodenstrahlen diese Beobachtung schon früher gemacht, ebenso die folgende an CaNi. Über das Auftreten einer Kältebande im Nachleuchten eines CaCuNa-Phosphors auch bei Lichterregung vgl. P. Lenard und V. Klatt, Ann. 15. 430. 1904. Derselbe Phosphor leuchtet mit γ-Strahlen erregt auch dann noch stark rot nach, nachdem sein bläulichgrünes Nachleuchten schon vorher durch Erwärmen ausgetrieben worden ist.

totisch einem Grenzwert zu, der nach 3tägiger Erregungszeit noch nicht ganz erreicht war, denn nach 75 Stunden Erregung stieg die Lichtsumme noch auf 22 Sk. an.

Zur *Verstärkung der γ-Strahlabsorption* wurde derselben Phosphormenge die 100-normale Wismutmenge als Nitrat beigemischt und wieder wie oben die Lichtsumme gemessen. Die Lichtsummenwerte haben dadurch um das 1,8fache zugenommen, wie in Fig. 5 die obere Kurve zeigt.

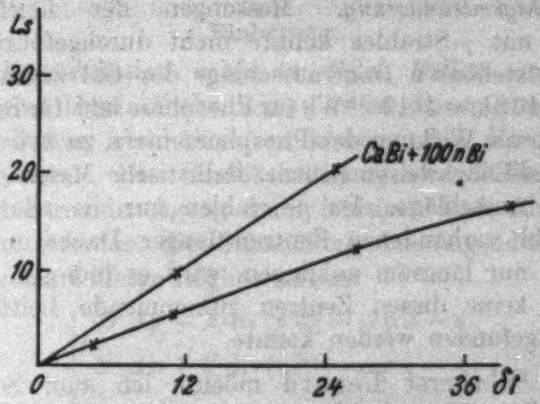


Fig. 5. CaBiα. γ-Strahlerregung.

Vergleicht man diese Lichtsumme mit *γ-Strahlerregung mit denen bei längerwelligen Röntgenstrahlenerregung,* so bemerkt man, daß die dort auftretenden Besonderheiten hier in verstärktem Maße zutreffen: Die Lichtsumme steigt noch langsamer zu einem Grenzwert an; durch künstlich vermehrte Strahlabsorption kann die Lichtsumme auf nahe den doppelten Wert gesteigert werden, während bei Erregung mit längerwelligen Hochfrequenzstrahlen diese Zunahme nur 5 v. H. betrug (vgl. S. 874).

Man wird daraus zu schließen haben, daß auch *bei Erregung der Phosphore durch die kürzesten Hochfrequenzstrahlwellenlängen der Hauptanteil der Phosphoreszenzerregung den lichtelektrischen durch γ-Strahlen ausgelösten Elektronen zukommt,* die infolge ihrer besonders hohen Geschwindigkeit weite Wege im Phosphor zurücklegen können und dabei beträchtliche Zahlen Sekundärelektronen auslösen werden. So beträgt z. B. die Grenzdicke für Kathodenstrahlen von 0,9 Lichtgeschwindigkeit 1,8 mm Al und die totale Sekundär-

strahlung $S = 5400$. Für Elektronen der längerwelligen Hochfrequenzstrahlen von 80000 Volt ist dagegen die Grenzdicke nur 0,08 mm Al und die totale Sekundärstrahlung etwa 580.[1]) Daraus wird verständlich, wieso die Lichtsumme bei vermehrter γ-Strahlabsorption durch Wismutbeimischung noch stark ansteigen kann im Gegensatz zur geringen Lichtsummenzunahme bei der längerwelligen Hochfrequenzstrahlung von 80000 Volt.

Leitfähigkeitsänderung. Messungen der Leitfähigkeitsänderung mit γ-Strahlen konnte nicht durchgeführt werden, da die feststellbaren Dauerausschläge des Galvanometers von höchstens 10 Sk. $\sim 4 \cdot 10^{-10}$ Wb für Phosphore und für Sulfid keine deutlichen, als Wirkung der Phosphorzentren zu betrachtenden Unterschiede nachweisen ließen. Ballistische Messungen gaben gar keine Ausschläge. Da γ-Strahlen nur die relativ in geringer Zahl vorhandenen Zentren langer Dauer gut erregen und diese nur langsam anklingen, wird es indessen verständlich, daß keine diesen Zentren zukommende Leitfähigkeitsänderung gefunden werden konnte.

Hrn. Geheimrat Lenard möchte ich zum Schluß für wertvolle Ratschläge meinen Dank aussprechen.

Heidelberg, Juni 1924.

---

1) P. Lenard, „Quantitatives" a. a. O.

(Eingegangen 28. Juli 1924.)

3. *Über den Einfluß der Diffusion auf nahezu gesättigte Ströme;* *von George Jaffé.*

Einleitung.

Die Ionendiffusion spielt in vielen Fällen von Gasleitfähigkeit eine beträchtliche Rolle; es ist darum von Wichtigkeit, den Betrag abschätzen zu können, den dieser Einfluß erreichen kann. Die Berücksichtigung der Diffusion beim stationären Stromdurchgang durch ionisierte Gase oder flüssige Dielektrika erfordert die Behandlung des folgenden Systems von partiellen Differentialgleichungen:

$$(1)\qquad \begin{cases} D\,\Delta p - k\,\mathrm{div}\,(p\,\mathfrak{E}) = \alpha\, p\, n - q, \\ D'\,\Delta n + k'\,\mathrm{div}\,(n\,\mathfrak{E}) = \alpha\, p\, n - q, \\ \mathrm{div}\,\mathfrak{E} = \frac{4\pi}{K}(p-n). \end{cases}$$

Hierbei bedeuten: $\mathfrak{E}$ die elektrische Feldstärke, p und n die Dichte der positiven und negativen Volumladung, K die Dielektrizitätskonstante des ionisierten Mediums, alles in elektrostatischem Maße; k, k' und D, D' stellen die spezifischen Geschwindigkeiten und die Diffusionskoeffizienten der positiven bzw. negativen Ionen, α ihren Wiedervereinigungskoeffizienten (bezogen auf Ladungsdichte, nicht auf Ionenzahlen) dar; unter q endlich ist die pro Zeit- und Volumeinheit erzeugte Elektrizitätsmenge eines jeden Zeichens — im allgemeinsten Falle als Funktion des Orts — verstanden.

Als Grenzbedingungen kommen die Forderungen hinzu, daß p und n an allen Grenzflächen verschwinden müssen und das elektrostatische Potential φ ($\mathfrak{E} = -\,\mathrm{grad}\,\varphi$) dort vorgeschriebene Werte annimmt.

Sind p, n und $\mathfrak{E}$ bestimmt, so ergibt sich die Stromdichte $\mathfrak{i}$ aus der Beziehung

$$(1a)\qquad \mathfrak{i} = D'\,\mathrm{grad}\,n - D\,\mathrm{grad}\,p + (k\,p + k'\,n)\,\mathfrak{E}.$$

Vor einer Reihe von Jahren hat der Verfasser das lineare Problem, d. h. den Fall des ebenen Kondensators, behandelt, indem er Entwickelungen aufstellte, die für schwache und für nahezu gesättigte Ströme gelten.[1]) Was erstere betrifft, so führt das Problem auf Differentialgleichungen vom Laméschen Typ und verwickelte Rechnungen, so daß die Übertragung auf andere Kondensatorformen Schwierigkeiten begegnen dürfte. Dagegen ist die früher benutzte Methode der Näherungsrechnung für nahezu gesättigte Ströme auch in allgemeineren Fällen anwendbar. Im folgenden soll darum der Fall des Zylinder- und des Kugelkondensators behandelt werden; da jedoch auch die frühere Durchführung des ebenen Problems noch einer Ergänzung bedarf, werden wir zuerst nochmals auf diesen Fall zu sprechen kommen.

Die Ionenerzeugung wird überall im folgenden als homogen, und q demnach als konstant vorausgesetzt werden.

§ 1. Der Plattenkondensator.

Bedeute in diesem Falle V die Potentialdifferenz der beiden Platten vom Abstande a, h die Feldstärke, die mit der Richtung der positiven x-Achse zusammenfallen möge und i die Stromdichte, so wird unser System (1) nach Streichung aller Differentialquotienten nach y und z durch den Ansatz

$$(2)\quad \begin{cases} p = p_1 \frac{1}{V} + p_2 \frac{1}{V^2} + \cdots, \\ n = n_1 \frac{1}{V} + n_2 \frac{1}{V^2} + \cdots, \\ h = h_0 V + h_1 \frac{1}{V} + h_2 \frac{1}{V^2} + \cdots, \\ i = i_0 + i_1 \frac{1}{V} + i_2 \frac{1}{V^2} \end{cases}$$

linearisiert (J. 273). Die entstehenden Differentialgleichungen für die p_s und n_s ($s = 1, 2, 3 \cdots$) sind aber nur von *erster* Ordnung, so daß man diese Funktionen nur einer Bedingung an je einer Platte unterwerfen kann. In der früheren Arbeit wurden daher der Behandlung nahezu gesättigter Ströme die Grenzbedingungen

1) G. Jaffé, Ann. d. Phys. 43. S. 249. 1914. Auf diese Arbeit wird im Text mit einem J. und folgender Seitenzahl verwiesen.

nicht in der Form zugrunde gelegt, wie sie zur allgemeinen Kennzeichnung des Problems oben (S. 391) und auch in der früheren Arbeit zu Beginn (J. 251) angegeben sind, sondern in der einfacheren Form, in der sie bei Vernachlässigung der Diffusion gelten (J. 273). Danach wurde es für möglich angesehen, daß unter dem Einfluß starker Felder, entgegen der Wirkung der Diffusion, die Dichte der positiven Ionen an der Kathode und der negativen Ionen an der Anode nicht gleich null ist. Demgemäß verschwinden auch die angegebenen Näherungslösungen für p nur an der Anode und für n nur an der Kathode.

Diese Auffassung konnte berechtigt erscheinen, erstens, weil die Ionendichten bei nahezu gesättigtem Strom überhaupt nur kleine Größen von der Ordnung $1/V$ sind (J. 274), und zweitens, weil es physikalisch durchaus möglich ist, daß die Grenzbedingungen, wie sie für die Diffusion bei Abwesenheit eines Feldes gelten, durch *starke* Felder im oben angegebenen Sinne abgeändert werden. Immerhin verletzt die frühere Lösung für nahezu gesättigte Ströme in mathematischer Hinsicht die allgemeinen Grenzbedingungen des Problems, und es erscheint darum wünschenswert, die Lösung in dieser Beziehung zu vervollständigen. Es ist allerdings von vornherein zu erwarten, daß die dadurch bedingte Änderung für die Strom-Spannungscharakteristik praktisch nicht merklich sein wird.

Es gelingt nun durch einen einfachen Kunstgriff, mit dem gleichen Ansatz (2) auch den strengen Grenzbedingungen zu genügen. Wir setzen zu diesem Zwecke

$$\frac{D}{V} = \delta, \quad \frac{D'}{V} = \delta', \tag{3}$$

führen δ, δ' an Stelle von D, D' in die Differentialgleichungen ein und behandeln δ, δ' wie endliche Größen (d. h. nicht wie Größen von der Ordnung V^{-1}).

Verfährt man jetzt in genau derselben Weise wie früher, indem man die Glieder gleich hoher Ordnung auf beiden Seiten des Gleichheitszeichens einander gleich setzt, so bleiben die entstehenden Differentialgleichungen für p_s und n_s von *zweiter* Ordnung, und daher kann den Bedingungen $p_s = n_s = 0$ an *beiden* Platten genügt werden. Allerdings enthalten die Lösungen für p_s und n_s dann noch implizit die Größe V, weil

die Koeffizienten δ, δ' in sie eingehen. Dadurch wird aber die Genauigkeit der Lösung nicht beeinträchtigt; man braucht im Gegenteil nur im Endergebnis — oder schon im Verlaufe der Rechnung — diejenigen Glieder in V zu streichen, die man nicht mehr mitzuberücksichtigen wünscht.

Das System von Differentialgleichungen, zu dem man auf die angegebene Weise gelangt, ist im wesentlichen identisch mit demjenigen, das schon Langevin gewonnen hat, indem er den Spezialfall engen Plattenabstandes durch schrittweise Annäherung behandelte.[1]) Wir glauben darum, daß es genügt, wenn wir für die Einzelheiten der Rechnung auf die Ausführungen bei Langevin[2]) verweisen, und hier nur einen Vergleich der Ergebnisse mit unseren früheren Rechnungen durchführen.

In erster Annäherung erhält man

$$(4)\quad p_1 = q\frac{a^2}{k}\left[\frac{x}{a} - \frac{e^{\frac{mx}{a}} - 1}{e^m - 1}\right], \qquad n_1 = q\frac{a^2}{k'}\left[\frac{1 - e^{-\frac{m'x}{a}}}{1 - e^{-m'}} - \frac{x}{a}\right],$$

wenn

$$(5)\qquad m = \frac{k}{D}V, \qquad m' = \frac{k'}{D'}V$$

gesetzt wird, während sich früher (J. 274) ergeben hatte

$$(6)\qquad p_1 = q\frac{a}{k}\cdot x, \qquad n_1 = q\frac{a}{k'}(a - x).$$

Da m und m' für nahezu gesättigte Ströme große Zahlen sind, unterscheidet sich das p_1 der Gl. (6) nur in unmittelbarer Nähe der Kathode merklich von dem jetzigen Ausdruck (4), und ebenso das frühere n_1 nur in unmittelbarer Nähe der Anode von der zweiten Gl. (4). Es ist schon daraus zu entnehmen, daß der Unterschied in dem Ausdruck für die Stromdichte nur sehr unbeträchtlich sein wird.

---

1) P. Langevin, Le Radium 10. S. 113. 1913.

2) Bei unserem Ansatz werden alle Funktionen p_s, n_s, h_s mit geradem Index s zu null, bei Langevin, der nach q entwickelt, dagegen nicht. So kommt es, daß die Differentialgleichungen für die Größen mit dem Index $s = 2\sigma - 1$ ($\sigma \geqq 1$) bis auf die Bedeutung der Koeffizienten gleichlautend werden mit den Langevinschen Gleichungen für die Größen mit dem Index σ.

In der Tat ergibt sich, in Übereinstimmung mit Langevin[1])

$$(7) \qquad i_0 = q\,a\left[\frac{1}{1-e^{-m'}} + \frac{1}{e^{m}-1} - \left(\frac{1}{m}+\frac{1}{m'}\right)\right],$$

und dieser Ausdruck unterscheidet sich von dem früheren[2]) (J. 274, 275),

$$(8) \qquad i_\infty + i_1 \frac{1}{V} = q\,a\left[1-\left(\frac{1}{m}+\frac{1}{m'}\right)\right],$$

nur um Glieder von der Ordnung e^{-m} und $e^{-m'}$, die völlig vernachlässigt werden könnnen.

Die weiteren Rechnungen gestalten sich sehr weitläufig, wenn man alle Glieder beibehält. Wir haben darum Glieder von der Ordnung e^{-m} durchgehend vernachlässigt, und zur weiteren Vereinfachung angenommen, daß die positiven und negativen Ionen gleiche Wertigkeit haben, so daß $\frac{k}{D} = \frac{k'}{D'}$ gesetzt werden darf. Führt man dann die Rechnung so weit, daß alle Glieder von der Ordnung V^{-3} berücksichtigt werden, so erhält man für die Strom-Spannungscharakteristik genau dieselben Glieder, die das frühere Verfahren bei dem gleichen Näherungsgrade geliefert hatte [vgl. Formel (18')]. Es ist damit gezeigt, daß die früher zugelassene Ungenauigkeit in der Erfüllung der Grenzbedingungen nur Fehler von der Ordnung e^{-m} in der Charakteristik bedingt.[3])

§ 2. Zylinderkondensator.

Bei Annahme axialer Symmetrie erhält man aus (1) die Gleichungen

---

1) Auf den inneren Grund für die Übereinstimmung zwischen dem Langevinschen und unserem Rechenverfahren ist schon J. 276, 277 hingewiesen worden.

2) Die erste Approximation für die Stromdichte bei dem jetzigen Verfahren enthält die Glieder erster Ordnung in $1/V$, da i_1 selbst, wie alle i_s mit ungeradem s, verschwindet. Daher muß Gl. (7) mit der Summe der beiden ersten Approximationen nach dem früheren Verfahren verglichen werden.

3) Von einer Neuberechnung der Glieder vierter Ordnung in $1/V$ wurde wegen der Weitläufigkeit der Rechnung Abstand genommen; es kann nicht zweifelhaft sein, daß sie auch mit den früher berechneten übereinstimmen würden, da der Verlauf der Rechnung zeigt, daß immer nur Glieder von der Ordnung e^{-m} in Fortfall kommen.

$$(9)\qquad \begin{cases} \frac{D}{r}\frac{d}{dr}\left(r\frac{dp}{dr}\right) - \frac{k}{r}\frac{d}{dr}(rph) = \alpha pn - q, \\ \frac{D'}{r}\frac{d}{dr}\left(r\frac{dn}{dr}\right) + \frac{k'}{r}\frac{d}{dr}(rnh) = \alpha pn - q, \\ \frac{1}{r}\frac{d}{dr}(rh) = \frac{4\pi}{K}(p-n), \end{cases}$$

wenn unter r der Abstand von der Achse und unter h die radiale Feldstärke verstanden wird. Die Anode des Kondensators befinde sich bei $r = a_1$, die Kathode bei $r = a_2$ und es sei $a_2 > a_1$. Die Potentialdifferenz heiße wieder V.

Subtrahiert man die erste Gleichung (9) von der zweiten und integriert nach r, so erhält man für die Stromdichte i und den Gesamtstrom J die Beziehung

$$(9a)\qquad i = \frac{J}{2\pi r} = D'\frac{dn}{dr} - D\frac{dp}{dr} + h(kp + k'n).$$

Wir ersetzen nun wieder D, D' nach (3) durch δ, δ', substituieren dann den Ansatz (2) in (9) und (9a) und erhalten so die Bestimmungsgleichungen für die sukzessiven Approximationen. Diese unterliegen den Bedingungen

$$(10)\qquad \begin{cases} p_s = n_s = 0 \quad \text{für} \quad r = a_1 \quad \text{und} \quad r = a_2, \\ \int_{a_1}^{a_2} h_0\,dr = 1, \quad \int_{a_1}^{a_2} h_s\,dr = 0 \ \text{für}\ s = 1,2,3\ldots \end{cases}$$

Das einzige Glied von der Ordnung V liefert die statische Lösung

$$(11)\qquad h_0 = \frac{c_1}{r}, \quad c_1 = \frac{1}{\lg\frac{a_2}{a_1}}.$$

Die Glieder von der Ordnung V^0 ergeben die Differentialgleichungen für p_1 und n_1:

$$(12)\qquad \begin{cases} \frac{\delta}{r}\frac{d}{dr}\left(r\frac{dp_1}{dr}\right) - \frac{k}{r}\frac{d}{dr}(c_1 p_1) = -q, \\ \frac{\delta'}{r}\frac{d}{dr}\left(r\frac{dn_1}{dr}\right) + \frac{k'}{r}\frac{d}{dr}(c_1 n_1) = -q. \end{cases}$$

Setzt man

$$(13)\qquad \mu = \frac{kc_1}{\delta} = c_1 m, \quad \mu' = \frac{k'c_1}{\delta'} = c_1 m',$$

wo m und m' die frühere Bedeutung (5) haben, so erhält man aus (12) unter Berücksichtigung von (10)

$$(14)\quad \begin{cases} p_1 = \dfrac{q}{2c_1 k\left(1-\frac{2}{\mu}\right)}\left[r^2 - \dfrac{a_2^{\mu}a_1^2 - a_2^2 a_1^{\mu}}{a_2^{\mu}-a_1^{\mu}} - \dfrac{a_2^2-a_1^2}{a_2^{\mu}-a_1^{\mu}}\, r^{\mu}\right], \\ n_1 = \dfrac{q}{2c_1 k'\left(1+\frac{2}{\mu'}\right)}\left[-r^2 + \dfrac{a_2^{\mu'+2}-a_1^{\mu'+2}}{a_2^{\mu'}-a_1^{\mu'}} - \dfrac{a_2^{\mu'+2}a_1^{\mu'} - a_2^{\mu'}a_1^{\mu'+2}}{a_2^{\mu'}-a_1^{\mu'}}\, r^{-\mu'}\right]. \end{cases}$$

Diese Ausdrücke vereinfachen sich noch etwas, wenn man Glieder von der Ordnung $\left(\frac{a_2}{a_1}\right)^{-\mu} = e^{-m}$ vernachlässigt.

Dann wird nämlich

$$(14a)\quad \begin{cases} p_1 = \dfrac{q}{2c_1 k\left(1-\frac{2}{\mu}\right)}\left[r^2 - a_1^2 - (a_2^2-a_1^2)\left(\frac{r}{a_2}\right)^{\mu}\right], \\ n_1 = \dfrac{q}{2c_1 k'\left(1+\frac{2}{\mu'}\right)}\left[a_2^2 - r^2 - (a_2^2-a_1^2)\left(\frac{a_1}{r}\right)^{\mu'}\right]. \end{cases}$$

Die erste Näherung für den Strom erhält man, wie bei dem ebenen Problem, aus den bei der Bestimmung von p_1 und n_1 auftretenden Konstanten.[1]) Es ergibt sich

$$(15)\quad \begin{cases} i_0 = \dfrac{J_0}{2\pi r} = \dfrac{q}{2r}\left[\dfrac{1}{1+\frac{2}{\mu'}}\,\dfrac{a_2^{\mu'+2}-a_1^{\mu'+2}}{a_2^{\mu'}-a_1^{\mu'}} - \dfrac{1}{1-\frac{2}{\mu}}\,\dfrac{a_2^{\mu}a_1^2 - a_2^2 a_1^{\mu}}{a_2^{\mu}-a_1^{\mu}}\right], \end{cases}$$

wofür wieder

$$(15a)\qquad i_0 = \frac{J}{2\pi r} = \frac{q}{2r}\left[\frac{1}{1+\frac{2}{\mu'}}\,a_2^2 - \frac{1}{1-\frac{2}{\mu}}\,a_1^2\right]$$

geschrieben werden darf, wenn Größen von der Ordnung e^{-m} unterdrückt werden.

Die Glieder erster Ordnung in $1/V$ liefern h_1, p_2 und n_2. Es ergibt sich, daß p_2 und n_2 verschwinden; damit werden dann auch alle p_s, n_s, h_s mit geradem Index s und alle i_s mit

---

1) Man vgl. P. Langevin, a. a. O.

ungeradem s zu null. Es folgt daraus aber keineswegs daß i selbst frei von ungeraden Potenzen von $1/V$ ist; denn die Glieder i_s mit geradem Index s enthalten noch V implizit in den Koeffizienten μ und μ'.

Die Differentialgleichungen, die sich für die weiteren Glieder p_s und n_s (s ungerade) ergeben, sind immer wieder vom Typus der Gleichungen (12), nur daß auf den rechten Seiten vorhergehend bestimmte Funktionen stehen. Die Integration läßt sich also immer nach der Methode der Variation der Konstanten durchführen, die Ausdrücke werden aber bald sehr schwerfällig. Die Rechnung vereinfacht sich etwas, wenn man Glieder von der Ordnung e^{-m} vernachlässigt und gleiche Wertigkeit der Ionen voraussetzt. Unter diesen Annahmen hat der Verfasser die Charakteristik bis einschließlich aller Glieder von der Ordnung V^{-2} berechnet und dabei folgenden Ausdruck gefunden, der den Einfluß der Diffusion und der Rekombination auf den Eintritt der Sättigung abzulesen gestattet:

$$(16)\quad \begin{cases} i = \dfrac{J}{2\pi r} = \dfrac{q(a_2^2 - a_1^2)}{2r}\left\{1 - \dfrac{2}{c_1}\,\dfrac{a_2^2 + a_1^2}{a_2^2 - a_1^2}\,\dfrac{D}{k}\,\dfrac{1}{V}\right. \\ \qquad\qquad \left. + \left[\dfrac{4}{c_1^2}\,\dfrac{D^2}{k^2} - \dfrac{\alpha q}{24 c_1^2 k k'}(a_2^2 - a_1^2)^2\right]\dfrac{1}{V^2} + \cdots\right\}. \end{cases}$$

§ 3. Kugelkondensator.

Für den Fall des Kugelkondensators (Anode bei $r = a_1$, Kathode bei $r = a_2$, $a_2 > a_1$, Potentialdifferenz V) haben wir von dem Gleichungssystem

$$(17)\quad \begin{cases} \dfrac{D}{r^2}\,\dfrac{d}{dr}\left(r^2\,\dfrac{dp}{dr}\right) - \dfrac{k}{r^2}\,\dfrac{d}{dr}(r^2 p h) = \alpha p n - q, \\ \dfrac{D'}{r^2}\,\dfrac{d}{dr}\left(r^2\,\dfrac{dn}{dr}\right) + \dfrac{k'}{r^2}\,\dfrac{d}{dr}(r^2 n h) = \alpha p n - q, \\ \dfrac{1}{r^2}\,\dfrac{d}{dr}(r^2 h) = \dfrac{4\pi}{K}(p - n), \end{cases}$$

$$(17\,a)\qquad i = \frac{J}{4\pi r^2} = D'\frac{dn}{dr} - D\frac{dp}{dr} + h(kp + k'n)$$

auszugehen.

Die Rechnung gestaltet sich mit Hilfe des Ansatzes (3) und (2) in derselben Weise, wie beim Zylinderkondensator. Die

Glieder p_s, n_s, h_s mit geradem s und i_s mit ungeradem s verschwinden wieder. Die Differentialgleichungen für p_s und n_s lassen sich sämtlich nach der Methode der Variation der Konstanten behandeln, und es besteht nur der Unterschied gegen die beiden früheren Fälle, daß sich nicht alle vorkommenden Quadraturen in geschlossener Form ausführen lassen. Die Grenzbedingungen sind mit (10) gleichlautend.

Das einzige Glied höchster Ordnung liefert

$$h_0 = \frac{c_2}{r^2}, \qquad c_2 = \frac{a_1 a_2}{a_2 - a_1}. \tag{18}$$

Führt man sodann die Größen

$$\nu = \frac{k c_2}{\delta} = c_2 m, \qquad \nu' = \frac{k' c_2}{\delta'} = c_2 m' \tag{19}$$

ein, so erhält man aus den Gliedern nullter Ordnung

$$\begin{cases} p_1 = \dfrac{q \nu e^{-\frac{\nu}{r}}}{3 c_2 k} \left[-\displaystyle\int_{a_1}^{r} r e^{\frac{\nu}{r}} dr + \frac{e^{\frac{\nu}{r}} - e^{\frac{\nu}{a_1}}}{e^{\frac{\nu}{a_2}} - e^{\frac{\nu}{a_1}}} \int_{a_1}^{a_2} r e^{\frac{\nu}{r}} dr \right], \\ n_1 = \dfrac{q \nu' e^{\frac{\nu'}{r}}}{3 c_2 k'} \left[-\displaystyle\int_{a_1}^{r} r e^{-\frac{\nu'}{r}} dr + \frac{e^{-\frac{\nu'}{r}} - e^{-\frac{\nu'}{a_1}}}{e^{-\frac{\nu'}{a_2}} - e^{-\frac{\nu'}{a_1}}} \int_{a_1}^{a_2} r e^{-\frac{\nu'}{r}} dr \right], \end{cases} \tag{20}$$

und als zugehörige Approximation für die Stromdichte und den Gesamtstrom

$$i_0 = \frac{J_0}{4\pi r^2} = \frac{q}{3r^2} \left[\frac{\nu' \displaystyle\int_{a_1}^{a_2} r e^{-\frac{\nu'}{r}} dr}{e^{-\frac{\nu'}{a_2}} - e^{-\frac{\nu'}{a_1}}} + \frac{\nu \displaystyle\int_{a_1}^{a_2} r e^{\frac{\nu}{r}} dr}{e^{\frac{\nu}{a_2}} - e^{\frac{\nu}{a_1}}} \right]. \tag{21}$$

Die auftretenden bestimmten Integrale lassen sich auf den Integrallogarithmus zurückführen; für den uns beschäftigenden Grenzfall $\nu \gg 1$ gewinnt man aber Näherungen am einfachsten unmittelbar durch wiederholte Anwendung der partiellen Integration. Man erhält so, wenn man zunächst nur Glieder von der Ordnung ν^{-1} beibehält,

$$(20a)\quad \begin{cases} p_1 = \frac{q}{3c_2k}\left[r^3 - a_1^3 - (a_2^3 - a_1^3)\,e^{\frac{r}{a_2}-\frac{r}{r}} + \ldots\right], \\ n_1 = \frac{q}{3c_2k'}\left[a_2^3 - r^3 - (a_2^3 - a_1^3)\,e^{\frac{r'}{r}-\frac{r'}{a_1}} + \ldots\right] \end{cases}$$

und

$$(21a)\quad i_0 = \frac{J_0}{4\pi r^2} = \frac{q}{3r^2}\left[(a_2^3 - a_1^3) - 3\left(\frac{a_2^4}{\nu'} + \frac{a_1^4}{\nu}\right) + \ldots\right].$$

Für die weiteren Rechnungen wurde wieder gleiche Wertigkeit der Ionen vorausgesetzt und die Genauigkeit bis zu den Gliedern von der Ordnung V^{-2} einschließlich getrieben.[1]) Es ergibt sich so die — Gl. (16) analoge — Strom-Spannungscharakteristik

$$(22)\quad \begin{cases} i = \frac{J}{4\pi r^2} = \frac{q(a_2^3 - a_1^3)}{3r^2}\left\{1 - \frac{3}{c_2}\,\frac{a_2^4 + a_1^4}{a_2^3 - a_1^3}\,\frac{D}{k}\,\frac{1}{V}\right. \\ \left. + \left[\frac{12}{c_2^2}\,\frac{a_2^5 - a_1^5}{a_2^3 - a_1^3}\,\frac{D^2}{k^2} - \frac{aq}{54\,c_2^2 kk'}(a_2^3 - a_1^3)^2\right]\frac{1}{V^2} + \ldots\right\}.^2) \end{cases}$$

Schluß.

Den vorstehenden Entwicklungen sind noch einige Bemerkungen hinzuzufügen.

Wir haben unseren Rechnungen die strenge Form der Grenzbedingungen zugrunde gelegt. Verzichtet man darauf und führt die Rechnung in derselben Weise, wie wir es in der früheren Arbeit für den Plattenkondensator getan haben, so gelangt man zu genau den gleichen Endformeln (16) und (22).[3]) Die Ungenauigkeit in der Erfüllung der Grenzbedin-

---

1) Es sind also insbesondere auch die Glieder von der Ordnung $e^{\frac{r}{a_2}-\frac{r}{a_1}} = e^{-\frac{1}{m}}$ vernachlässigt.

2) E. Riecke hat schon im Jahre 1903 die Diffusion bei der Behandlung nahezu gesättigter Ströme im Kugelkondensator berücksichtigt. (E. Riecke, Ann. d. Phys. 12. S. 52. 814. 1903.) In der ersten Arbeit gibt Riecke für den Einfluß der Diffusion ein Glied an, das nahezu mit unserem Korrektionsglied erster Ordnung übereinstimmt (a. a. O., S. 62); in der zweiten Abhandlung werden aber unrichtige Grenzbedingungen eingeführt, so daß gerade dieses Diffusionsglied in Fortfall kommt.

3) Frl. Ch. Francke hatte die Freundlichkeit, diese Vergleichrechnungen durchzuführen, wofür ich ihr auch an dieser Stelle meinen Dank aussprechen möchte.

gungen hat also auch bei Zylinder- und Kugelkondensator nur Fehler von der Ordnung e^{-n} zur Folge. Kommt es auf Glieder von solcher Kleinheit nicht an, soll aber im übrigen die Genauigkeit weiter getrieben werden als wir es getan haben, so dürfte sich demnach das einfachere Verfahren (ohne die Substitution (3)) empfehlen, weil es erheblich weniger Rechenarbeit bedingt.

Wir haben ferner auf die nahe Beziehung hingewiesen, in der beim Plattenkondensator unser Ansatz mit demjenigen Langevins steht. Langevins Rechnungen gelten für den Fall, daß der Plattenabstand hinreichend klein ist, und er erreicht die Approximation durch Entwicklung nach q. Geht man denselben Weg bei Zylinder- und Kugelkondensator, so gelangt man wiederum im wesentlichen zu dem gleichen System von Differentialgleichungen, das wir behandelt haben. (Man vgl. S. 394 Anm. 2) Es ergibt sich so, daß die Charakteristiken (15) und (21) nicht nur bei beliebigem Abstand der Elektroden für hinreichend große Potentialdifferenzen gelten, sondern auch für beliebige Potentialdifferenzen bei hinreichend kleinem Elektronenabstand.

Endlich möchten wir noch darauf hinweisen, daß man den Ansatz (2) auch in die allgemeinen Gleichungen (1) substituieren kann, wenn man die dritte Gleichung (2) vektoriell auffaßt. Das einzige Glied von der Ordnung V führt dann auf das elektrostatische Problem. Es folgt daraus, daß in einem Kondensator von beliebiger Form für hinreichend hohe Werte der Potentialdifferenz, das heißt also für Sättigungsstrom[1]), das Feld näherungsweise mit dem statischen zusammenfällt.

---

1) Die Existenz des Sättigungsstroms läßt sich nachweisen, indem man die beiden ersten Gleichungen (1) über das ganze Volumen v des Kondensators integriert und die linken Seiten nach dem Gaußschen Satz umformt. Die drei folgenden Bedingungen sind notwendig und hinreichend dafür, daß der Strom seinen Sättigungswert $J = \int q\,dv$ annimmt. 1. Es dürfen keine Ionen durch Wiedervereinigung verloren gehen, 2. es dürfen keine positiven Ionen an der Anode und 3. keine negativen Ionen an der Kathode (durch Diffusion) ausgeschieden werden.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

Unter Berücksichtigung von Diffusion und Wiedervereinigung der Ionen werden Entwicklungen der Strom-Spannungscharakteristik aufgestellt, die für nahezu gesättigte Ströme gelten, d. h. nach fallenden Potenzen der Potentialdifferenz fortschreiten. Ältere Ergebnisse für den Plattenkondensator werden verschärft und die Rechnungen für Zylinder- und Kugelkondensator neu durchgeführt.

Zugleich werden Charakteristiken gewonnen, die bei hinreichend engem Elektrodenabstand für beliebige Potentialdifferenzen gelten.

Leipzig, im Juni 1924.

(Eingegangen 21. Juni 1924.)

4. *Gastheoretische Berechnung der Brownschen Bewegung;*
von Franz Zeilinger.

(Züricher Dissertation.)

I.

Die von Einstein im Jahre 1905[1]) gegebene Theorie der Brownschen Bewegung bildet heute noch und wird wohl für alle Zeiten die klassische Theorie dieser Gruppe von Erscheinungen bilden. Das Minimum von Voraussetzungen über den Mechanismus des Vorganges sichert ihr einen sehr weiten Gültigkeitsbereich, sie ist insbesondere auch für Gase von beliebiger Dichte und für Flüssigkeiten durch das Experiment[2]) zahlenmäßig bestätigt worden.

Aber gerade dieser Vorzug der Allgemeinheit in Ansehung des Mechanismus hat notwendigerweise den Nachteil einer gewissen Unanschaulichkeit zur Folge. Wir können die Stoßvorgänge nicht im Einzelnen verfolgen, sondern werden nur durch zwingende Argumente genötigt, anzuerkennen, daß der Gesamteffekt der Stöße im Mittel der und der sein muß. Diese Unanschaulichkeit vor allem veranlaßte Smoluchowski[3]) zur Veröffentlichung seiner grundlegenden Abhandlung aus dem Jahre 1906, worin er wenigstens für die Brownsche Bewegung in Gasen von geringer Dichte (freie Weglänge groß gegen Teilchenradius) ein sehr anschauliches Bild des Vorganges entwirft. Aber leider führt diese Theorie, wie bekannt, zu einem numerisch unrichtigen Wert für das mittlere Verschiebungsquadrat. Nach Smoluchowski versuchten noch

---

1) A. Einstein, Ann. d. Phys. 17. S. 549. 1905.

2) J. Perrin, „Les Atomes" (Paris, F. Alcan, 1920) S. 173; vgl. auch G. L. de Haas-Lorentz, „Die Brownsche Bewegung und verwandte Erscheinungen" (Leipzig, Vieweg, 1913) S. 31.

3) M. v. Smoluchowski, Ann. d. Phys. 21. S. 756. 1906.

mehrere Forscher[1]) auf anschauliche Art die Einsteinsche Formel für das mittlere Verschiebungsquadrat herzuleiten. Doch legen diese Arbeiten weniger Wert auf den Aufbau der Theorie aus einem zugrunde gelegten Modell, als vielmehr auf die einfache Gewinnung des Einsteinschen Resultates aus bekannten beobachtbaren Tatsachen. Die letzte der hier angegebenen Abhandlungen endlich verfolgt hauptsächlich den Zweck, die Einsteinsche Theorie in allen Einzelheiten zu erläutern. Es ist also — soviel uns bekannt — bisher noch nicht gelungen, eine modellmäßig anschauliche Ableitung der Gesetze der Brownschen Bewegung zu geben.

Dies soll im folgenden versucht werden, wobei wir uns ebenfalls auf Gase geringer Dichte und auf kugelförmige Teilchen beschränken. Die erste Beschränkung erscheint wesentlich. Die Verfolgung der Stoßvorgänge bei Teilchen, die schon groß genug sind, um merkliche Massenströmungen in ihrer Umgebung hervorzurufen, dürften auf außerordentliche mathematische und begriffliche Schwierigkeiten stoßen, besonders in dem Zwischengebiet, wo Teilchenradius und freie Weglänge von gleicher Größenordnung sind.[2]) Hingegen dürfte die Verallgemeinerung auf Teilchen von beliebiger Gestalt eher möglich sein.

Es werden zunächst (in II) die mittlere Änderung und das mittlere Änderungsquadrat einer Komponente der Teilchengeschwindigkeit durch direkte Verfolgung der einzelnen Stoßvorgänge berechnet, ähnlich, wie dies H. A. Lorentz[3]) getan hat. Sind diese Größen bekannt, so ergibt sich die mittlere Energie und das mittlere Verschiebungsquadrat des Teilchens unmittelbar durch die Anwendung der Fokker-Planckschen

---

1) A. Langevin, Compt. rend. **146**. 1908; Einstein u. Hopf, Ann. d. Phys. **33**. S. 1105. 1910; J. v. d. Waals jr. u. A. Snethlage, Proc. Amst. Ac. **18**. S. 1322. 1916; J. v. d. Waals jr., Proc. Amst. Ac. **20**. S. 1254. 1918; **21**. S. 1057. 1919; G. Jäger, Wiener Ber. (IIa) **128**. S. 1271. 1919.

2) Bekanntlich ist es noch nicht einmal gelungen, die *Beweglichkeit* eines kugelförmigen Teilchens in diesem Zwischengebiet auf einwandfreie Weise zu berechnen. Vgl R. A. Millikan, Phys. Rev. **22**. S. 1. 1923.

3) H. A. Lorentz, „Les Theories statistiques en Thermodynamique" (Leipzig, Teubner, 1916) S. 47ff.

partiellen Differentialgleichung.[1]) Die Anwendung dieses bequemen und eleganten mathematischen Instruments (welches ja implizite schon der Einsteinschen Ableitung zugrunde liegt) verstößt nicht gegen die erstrebte Anschaulichkeit. Denn es ist ebenso exakt und in letzter Linie auch anschaulich hergestellt, wie irgendein anderes rein mathematisches Theorem (etwa eine Integrationsmethode), dergleichen in jeder Analyse eines verwickelteren Naturvorganges zur Anwendung kommt.

Außer dem in II. behandelten Falle 1. vollkommen elastischer Reflexion werden (in III. und IV.) noch zwei andere, gleichfalls idealisierte Annahmen über die Art der Wechselwirkung der Moleküle mit der Teilchenoberfläche durchgerechnet, die wir mit Millikan und Epstein[2]) als

2. vollkommen diffuse Reflexion (III)

3. Kondensation und Wiederverdampfung (IV)

bezeichnen. Ihre genaue Festlegung erfolgt unten. Endlich wird auch noch (in V) die Brownsche Drehbewegung eines kugelförmigen Teilchens unter diesen Annahmen durchgerechnet. Wir sind uns natürlich, ebenso wie die obengenannten Forscher, bewußt, daß keiner der drei Fälle, auch keine Mischung derselben der Wirklichkeit entspricht; es scheint vielmehr ein kompliziertes Reflexionsgesetz mit (geringer) Bevorzugung des regulären Reflexionswinkels zu gelten[3]), das schematisch durch eine Mischung von (1) und (2) dargestellt werden kann.

Da wir uns auf den Fall geringer Gasdichte beschränken, kann man die Stöße der einzelnen Moleküle als voneinander unabhängige Ereignisse betrachten. Außerdem sei die Masse M des betrachteten Teilchens so groß und seine Geschwindigkeit C so klein gegen die betreffenden Größen für das Molekül m und c, daß mit dem Faktor m/M oder auch schon mit C/c[4])

---

1) A. Fokker, Ann. d. Phys. 43. S. 812. 1914; M. Planck, Berliner Ber. 1917. S. 324.

2) R. A. Millikan, Proc. Nat. Ac. of Sc. 9. S. 67. 1923; Phys. Zeitschr. 24. S. 273. 1923; Phys. Rev. 22. S. 1. 1923; P. S. Epstein, Phys. Rev. 21. S. 373. 1923.

3) R. A. Millikan, a. a. O.

4) Im allgemeinen ist ja die Energie des Teilchens gleich groß, wie die der Moleküle, also $M C^2 \sim m c^2$, so daß C/c von der Größenordnung $\sqrt{m/M}$ ist.

multiplizierte Glieder klein sind gegenüber Gliedern von der Größenordnung der Einheit.

Die Bezeichnungsweise wird so gewählt, daß sich im allgemeinen große Buchstaben auf das Teilchen, kleine auf das Molekül beziehen. Ferner werden wir die Werte der Größen nach dem Stoße gegenüber ihren Werten vor demselben durch Striche unterscheiden.

II.

Wir betrachten ein in einem Gase frei bewegliches kugelförmiges Teilchen von der Masse M, dem Radius R und der Geschwindigkeit C mit den Komponenten $U\,V\,W$. Die Mittelpunktskoordinaten seien $X\,Y\,Z$. Zur Festlegung eines Flächenelementes der Kugel benützen wir räumliche Polarwinkel Θ, Φ (Θ = Winkel mit der Z-Richtung, Φ = Azimut um die Z-Richtung von der XZ-Ebene aus gezählt). Dieses hat dann bekanntlich den Ausdruck

$$dF = R^2 \sin\Theta\, d\Theta\, d\Phi, \tag{1}$$

doch wollen wir stets, der Kürze halber, in unseren Formeln die Bezeichnung dF benützen. Die Geschwindigkeit eines

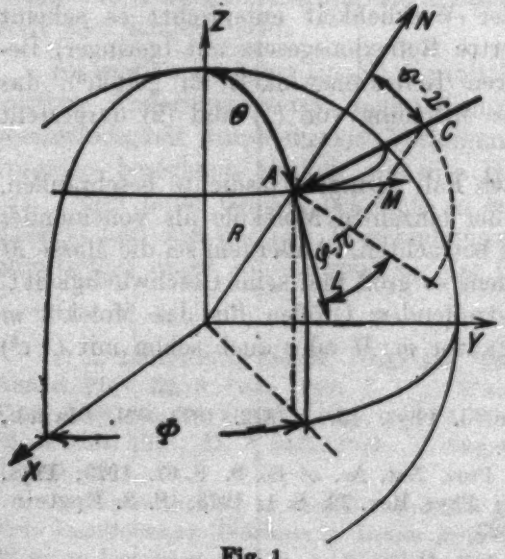


Fig. 1.

Moleküls, welches auf das Flächenelement auftrifft, beziehen wir auf ein zweites System räumlicher Polarwinkel ϑ, φ.

wobei ϑ von einer Achse, welche jeweils mit der äußeren Normalen des Flächenelementes zusammenfällt und φ von der durch das Flächenelement und die Z-Achse gelegten Meridianebene aus gezählt wird (Fig. 1).

Zunächst machen wir die Annahme, daß die Moleküle an der Teilchenoberfläche absolut elastisch reflektiert werden. In diesem Falle erfolgt der Impulsaustausch stets in radialer Richtung, eine etwa vorhandene Drehbewegung der Kugel wird also von den Molekülstößen nicht beeinflußt werden, und kann überhaupt außer Betracht bleiben.

Ein Molekül mit einer Geschwindigkeit $(c,\ c+dc)$, $(\vartheta,\ \vartheta+d\vartheta)$, $(\varphi,\ \varphi+d\varphi)$ hat gegenüber dem Flächenelement die *Relativgeschwindigkeit* in der Normalenrichtung

$$C_R - c\cos\vartheta$$

(wenn C_R die Normalgeschwindigkeit des Flächenelementes bedeutet). Bei dem elastischen Stoße wird jene — bis auf Glieder, die verschwindend klein höherer Ordnung sind — gerade umgekehrt, so daß die Kugel durch diesen Stoß den Impuls erhält

$$-2m\,(C_R - c\cos\vartheta)\,.$$

Dessen Z-Komponente ist

$$-2m\,(C_R - c\cos\vartheta)\cos\Theta\,,$$

wodurch die Geschwindigkeitskomponente W um den Betrag

$$-2\mu\,(C_R - c\cos\vartheta)\cos\Theta\,, \tag{2}$$

$$\left(\mu = \frac{m}{M}\right)$$

wächst. Innerhalb eines so kleinen Zeitintervalles τ, daß sich W darin nur um sehr wenig ändert, mögen nun ν solcher Stöße stattfinden, so daß die dadurch bewirkte Änderung von W innerhalb τ beträgt

$$-2\nu\mu\,(C_R - c\cos\vartheta)\cos\Theta\,.$$

Im Gase herrsche die Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung, d. h. es seien im Kubikcentimeter

$$\left\{\begin{array}{l} N\cdot f(c)\,dc\,d\omega = N\left(\dfrac{m}{2\pi k T}\right)^{3/2} c^2 e^{-\frac{mc^2}{2kT}}\,dc\sin\vartheta\,d\vartheta\,d\varphi\,, \\ (d\omega = \sin\vartheta\,d\vartheta\,d\varphi) \end{array}\right. \tag{3}$$

Moleküle mit Geschwindigkeiten zwischen $(c,\ c+dc)$, $(\vartheta,\ \vartheta+d\vartheta)$, $(\varphi,\ \varphi+d\varphi)$ oder kurz „von der Art A". (N = Gesamtzahl der im Kubikzentimeter befindlichen Moleküle, k ist die Boltzmannsche Konstante und T ist die absolute Temperatur). Mithin ist die durchschnittliche Anzahl $(\bar{\nu})$ der in der Zeit τ auf dF fallenden Moleküle von der Art A gegeben durch

$$\bar{\nu} = N\tau\, dF\,(C_R - c\cos\vartheta)\, f(c)\, dc\, d\omega \tag{4}$$

und die hierdurch bewirkte Änderung von W

$$-2\mu N\tau\,(C_R - c\cos\vartheta)^2 \cos\Theta\, f(c)\, dc\, d\omega\, dF.$$

Die mittlere Gesamtänderung von W in der Zeit τ, welche durch alle auf die Kugel fallenden Moleküle hervorgebracht wird, $\overline{\Delta_\tau}$, ist danach

$$\left|\begin{aligned}\overline{\Delta_\tau} = -2\mu N\tau R^2 \int_0^\infty dc \int_{\pi/2}^{\pi} d\vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} d\Theta \int_0^{2\pi} d\Phi\,(C_R - c\cos\vartheta)^2 \\ \cdot f(c)\sin\vartheta\cos\Theta\sin\Theta\,.\end{aligned}\right. \tag{5}$$

Nun hat C_R, die Geschwindigkeit des Flächenelementes in Richtung seiner Normalen, den Wert

$$C_R = U\sin\Theta\cos\Phi + V\sin\Theta\sin\Phi + W\cos\Theta. \tag{6}$$

Setzt man diesen in (5) ein, so ergibt die Integration mit (2)

$$\overline{\Delta_\tau} = -\frac{8\pi}{3}\,\frac{m}{M}\,\tau N R^2 \sqrt{\frac{2kT}{\pi m}}\cdot W, \tag{7}$$

oder

$$\overline{\Delta_\tau} = -\frac{\tau}{MB}\cdot W, \tag{8}$$

wenn wir mit

$$B = \frac{3}{8\sqrt{2\pi m k T}\, N R^2} \tag{9}$$

die *Beweglichkeit* bezeichnen. Führen wir noch statt T und m die mittlere Geschwindigkeit $\bar{c}$ der Moleküle und die Gasdichte ϱ ein, so geht (9) über in

$$B = \frac{3}{4\pi\bar{c}\varrho R^2}\,. \tag{9'}$$

Gehen wir nun zur Berechnung des mittleren Quadrates der Geschwindigkeitsänderung über, so ist dasselbe in be-

kannter Weise als Mittelwert der Summe der Quadrate der durch die einzelnen Moleküle bewirkten Geschwindigkeitsänderungen zu berechnen, da ja die einzelnen Geschwindigkeitsänderungen ganz unabhängig voneinander erfolgen, gleichsam „unabhängige Fehler" darstellen.

Nach (2) ist das Quadrat der Z-Komponente der durch einen Stoß der Kugel erteilten Geschwindigkeitsänderung

$$4\mu^2 (C_Z - c\cos\vartheta)^2 \cos^2\Theta .$$

Daraus ist das mittlere Quadrat der Änderung von W in der Zeit τ, $\overline{\Delta_Z^2}$ wegen (4)

$$\overline{\Delta_Z^2} = 4\mu^2 N\tau \int (C_Z - c\cos\vartheta)^2 f(c)\, dc\, d\omega \cos^2\Theta\, dF .$$

Die Integration über ϑ, φ, c, Θ und Φ ergibt

$$\overline{\Delta_Z^2} = \frac{8\pi}{3}\mu^2 N\tau R^2 \sqrt{\frac{8k^3T^3}{\pi m^3}} . \tag{10}$$

Wir schreiben dies in der Form

$$\overline{\Delta_Z^2} = \tau\frac{Q}{M^2} . \tag{10'}$$

Dann hat Q den Wert

$$Q = \frac{8\pi}{3} N m^2 R^2 \sqrt{\frac{8k^3T^3}{\pi m^3}} . \tag{11}$$

Q bedeutet also das mittlere Quadrat der Änderung des Impulses pro Zeiteinheit.

Um aus diesen Werten das mittlere Geschwindigkeitsquadrat $\overline{W^2}$ und das mittlere Verschiebungsquadrat in der Z-Richtung, $\overline{Z^2}$ zu berechnen, bedienen wir uns, wie bereits in der Einleitung bemerkt wurde, der Fokker-Planckschen partiellen Differentialgleichung.

Diese macht eine Aussage[1]) über die Wahrscheinlichkeit, zu einer bestimmten Zeit ein System, welches durch h Parameter $q_1 \ldots q_h$ ganz oder teilweise bestimmt ist, mit Werten dieser Parameter zwischen den Grenzen q_1 und $q_1 + dq_1$, q_2 und $q_2 + dq_2 \ldots$ q_h und $q_h + dq_h$ anzutreffen, wenn nur die in einer sehr kleinen Zeit τ erfolgenden Änderungen dieser Parameter bekannt sind.

1) Vgl. z. B. E. Schrödinger, Wiener Ber. (IIa), 127. S. 237. 1918.

Die Änderungen der Parameter q_i können auf verschiedene Arten bewirkt werden, welche wir in drei Gruppen zusammenfassen:

1. Änderungen, welche ohne äußere Einwirkung von selbst erfolgen (sie mögen in der Zeit τ die Werte r_i'' haben).

2. Änderungen, welche auf „regelmäßige" äußere Einflüsse zurückzuführen sind, r_i', und

3. Änderungen, welche auf „unregelmäßige" äußere Einflüsse zurückzuführen sind, r_i.

Die Wahrscheinlichkeit $w\ (q_1 \ldots . q_h)\ d\,q_1 \ldots . d\,q_h$, die Parameter q_i in einem bestimmten Zeitpunkt t zwischen den Werten q_i und $q_i + d\,q_i$ anzutreffen, genügt dann der partiellen Differentialgleichung:

$$(12)\quad \left\{ \tau \frac{\partial w}{\partial t} = -\sum_1^h \frac{\partial}{\partial q_i} [w(r_i' + r_i'' + \bar{r}_i)] + \frac{1}{2} \sum_1^h \sum_1^h \frac{\partial^2}{\partial q_i \partial q_j} (w \overline{r_i r_j}). \right.$$

Die Querstriche bedeuten, daß es sich um Mittelwerte der r_i bzw. $r_i r_j$ in der Zeit τ handelt.

Als Parameter können wir hier die Geschwindigkeit W und die Z-Koordinate wählen. In der Zeit τ ändert sich Z „regelmäßig" um τW und W infolge „unregelmäßiger" äußerer Einflüsse um Δ_Z. Setzen wir also W an Stelle von q_1 und Z an Stelle von q_2, so ist, während alle anderen r-Größen verschwinden,

$$r_1 = \Delta_Z, \quad r_2'' = \tau W$$

und die Fokker-Planocksche Gleichung lautet für unseren Fall

$$(13)\quad -\frac{\partial}{\partial W} (\overline{\Delta_Z} \cdot w) - \frac{\partial}{\partial Z} (\tau W \cdot w) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial W^2} (\overline{\Delta_Z^2} \cdot w) = \tau \frac{\partial w}{\partial t}.$$

Setzen wir hier aus (8) und (10) die Werte für $\overline{\Delta_Z}$ und $\overline{\Delta_Z^2}$ ein, so geht die Gleichung in die Form über

$$\frac{1}{MB} w + \frac{W}{MB} \cdot \frac{\partial w}{\partial W} - W \frac{\partial w}{\partial Z} + \frac{Q}{2M^2} \cdot \frac{\partial^2 w}{\partial W^2} = \frac{\partial w}{\partial t}.$$

Multipliziert man diese Gleichung der Reihe nach mit W^2, WZ, Z^2 und führt jedesmal die Integration

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dW \int_{-\infty}^{+\infty} dZ$$

aus, so erhält man bzw. die drei gewöhnlichen Differentialgleichungen

$$\frac{d\overline{W^2}}{dt} + \frac{2}{MB}\overline{W^2} = \frac{Q}{M^2},$$

$$\frac{d\overline{WZ}}{dt} + \frac{1}{MB}\overline{WZ} = \overline{W^2},$$

$$\frac{d\overline{Z^2}}{dt} = 2\,\overline{WZ}.$$

Die Integration der ersten Gleichung ergibt

$$\overline{W^2} = \frac{QB}{2M} + \left(\overline{W_0^2} - \frac{QB}{2M}\right) e^{-\frac{2t}{MB}}, \tag{14}$$

wobei $\overline{W_0^2}$ den Mittelwert zur Zeit $t = 0$ bedeutet. Setzt man diesen Wert in die zweite Gleichung ein und integriert wieder, so erhält man

$$\left.\begin{aligned}\overline{WZ} = \frac{QB^2}{2} - MB\left(\overline{W_0^2} - \frac{QB}{2M}\right) e^{-\frac{2t}{MB}} \\ + (\overline{WZ_0} - QB^2 + MB\,\overline{W_0^2})\, e^{-\frac{t}{MB}},\end{aligned}\right\} \tag{15}$$

wo wieder $\overline{WZ_0}$ den Mittelwert zur Zeit $t = 0$ bedeutet.

Dieser Wert endlich in die dritte Gleichung eingesetzt ergibt

$$\left.\begin{aligned}\overline{Z^2} = QB^2 t - M^2B^2\left(\overline{W_0^2} - \frac{QB}{2M}\right)\left(1 - e^{-\frac{2t}{MB}}\right) \\ + 2MB(\overline{WZ_0} - QB^2 + MB\,\overline{W_0^2})\left(1 - e^{-\frac{t}{MB}}\right)\end{aligned}\right\} \tag{16}$$

wenn willkürlich $\overline{Z_0^2} = 0$ gesetzt wird. Dies ist dann erlaubt, wenn, wie wir annehmen wollen, der Ort zurzeit $t = 0$ genau bekannt ist und willkürlich in den Koordinatenursprung verlegt wird.

Für genügend große Zeiten geht (14) über in

$$\overline{W^2} = \frac{QB}{2M}$$

und da nach (9) und (11)

$$QB = 2kT \tag{17}$$

ist,

$$\overline{W^2} = \frac{kT}{M}. \tag{18}$$

wie es das Äquipartitionstheorem verlangt. Die Konstante

$$\left(\overline{W_0^2} - \frac{QB}{2M}\right)$$

gibt also den Betrag an, um welchen zur Zeit $t = 0$ $\overline{W^2}$ von seinem normalen Mittelwert kT/M abweicht und die Potenz $e^{-\frac{2t}{MB}}$ zeigt, wie dieser Anfangsüberschuß mit der Zeit verschwindet. Das Exponentialglied verschwindet nur dann, wenn unsere Kenntnisse über den Anfangszustand gerade solche sind, daß $\overline{W_0^2} = kT/M$ ist. Dies ist z. B. dann der Fall, wenn W_0 scharf bestimmt $\sqrt{kT/M}$ ist, aber auch dann, wenn wir über W_0 nichts anderes wissen, als daß das Teilchen in einem ganz beliebigen Zeitpunkt ins Auge gefaßt wurde.

Da wir angenommen haben, daß sich das Teilchen zur Zeit $t = 0$ im Koordinatenanfangspunkt befunden habe, folgt

$$\overline{WZ_0} = 0.$$

Unter allen Umständen geht für genügend große t (16) über in

$$\overline{Z^2} = Q B^2 t,$$

da dann das erste Glied über die anderen überwiegt, woraus nach (17) folgt

$$\overline{Z^2} = 2Bk T \cdot t.$$

Erweitert man die rechte Seite durch Multiplikation mit der Loschmidtschen Zahl pro Mol, L, und führt die universelle Gaskonstante $R = kL$ ein, so ergibt sich die Einsteinsche Formel

$$\overline{Z^2} = 2B\frac{RT}{L} \cdot t. \tag{19}$$

Die im folgenden zu behandelnden Fälle unterscheiden sich von dem vorliegenden nur durch das Auftreten anderer Zahlenwerte für B und Q.

Wir merken noch an, daß für die Gültigkeit der Einsteinschen Formel (19) notwendig und hinreichend ist, daß zwischen B und Q die Beziehung (17) herrscht, was wegen (18) auch Gleichverteilung der kinetischen Energie zwischen Teilchen und Molekül nach sich zieht.

Wir werden uns daher in den folgenden Fällen darauf beschränken, die Gültigkeit von (17) nachzuweisen.

III.

Die zweite Annahme — *diffuse Reflexion* — charakterisieren wir mit Epstein und Millikan folgendermaßen: Ein Molekül falle innerhalb eines Zeitelementes τ auf das Teilchen und verlasse dasselbe noch innerhalb desselben Elementes τ mit einer Geschwindigkeit und in einer Richtung, welche in keinem Zusammenhange mit der Einfallsgeschwindigkeit und -Richtung stehen. Dabei ist für den Vorgang wesentlich, daß das Auftreffen eines Moleküls immer und sofort sein Abgehen nach sich zieht, also die Anzahl der im Zeitelement τ auftreffenden Moleküle immer gleich ist der Anzahl der in demselben abgehenden Moleküle, wie klein wir τ auch wählen.

Die Geschwindigkeitsverteilung nach Größe und Richtung der von einem bestimmten Flächenelement der Kugel zurückkehrenden Moleküle soll in einem passend gewählten Koordinatensystem dieselbe sein, wie sie bei gleicher Temperatur unter den Molekülen besteht, die aus einem Flächenelement gleicher Größe im Innern des Gases austreten. Sei c', ϑ', φ' Geschwindigkeit und Richtung in diesem passenden Koordinatensystem, so ist also der Bruchteil der zurückkehrenden Moleküle innerhalb c' und $c' + dc'$, ϑ' und $\vartheta' + d\vartheta'$, φ' und $\varphi' + d\varphi'$ — kurz „der Art A'''" — wie man leicht nachrechnet

$$(20)\quad \begin{cases} f^*(c'\,\vartheta')\,dc'\,d\omega' = 2\left(\dfrac{m\pi}{kT}\right)^{1/2} \cdot f(c')\,c'\cos\vartheta'\,dc'\,d\omega' \\ d\omega' = \sin\vartheta'\,d\vartheta'\,d\varphi'. \end{cases}$$

Was nun das Koordinatensystem anlangt, in welchem dies gelten soll, scheint Epsteins Annahme die zu sein, es sei ein mit dem Flächenelement bewegtes, d. h. eines, in welchem das Flächenelement augenblicklich ruht. Auch wir wollen zunächst mit dieser Annahme rechnen, so daß also c', ϑ', φ' in (20) die *Relativgeschwindigkeit* des Moleküls gegen das Flächenelement charakterisieren.

Da der Impulsaustausch jetzt nicht mehr in die Richtung des Radius fällt, wird jetzt auch die Drehbewegung des Teilchens durch die Stöße beeinflußt werden. Obwohl wir die Drehbewegung selbst erst später (in V) studieren wollen, müssen wir doch schon jetzt die Geschwindigkeit, die das Flächenelement infolge dieser Drehbewegung besitzt, berücksichtigen, um sicher zu sein, daß wir nicht einen etwa vorhandenen Ein-

fluß derselben auf die Änderung der Translationsgeschwindigkeit des Teilchens übersehen.

Ist $\mathfrak{R}$ der als Vektor aufgefaßte Radiusvektor zum Flächenelement vom Teilchenzentrum aus, $\mathfrak{D}$ der Vektor der Drehgeschwindigkeit, so ist jene Geschwindigkeit durch das Vektorprodukt $[\mathfrak{D}\mathfrak{R}]$ dargestellt.

Die Richtungswinkel einer Molekülbahn mit den Achsen $X\,Y\,Z$ wollen wir nun mit α, β, γ bzw. α', β', γ' bezeichnen, wobei die gestrichenen Winkel sich wie ϑ', φ' auf das bewegte System beziehen.

Es falle nun ein Molekül von der Art A auf dF und bleibe dort haften, dann erteilt es dem Teilchen einen Impuls in der Z-Richtung

$$\Im_z = -m\{W + [\mathfrak{D}\mathfrak{R}]_z - c\cos\gamma\}.$$

Durch das Ausschleudern eines Moleküls von der Art A' aus demselben Flächenelement erhält die Kugel den weiteren Impuls in der Z-Richtung

$$\Im_z' = -m\,c'\cos\gamma'.$$

Die durch diesen „Stoß" hervorgebrachte Änderung von W ist daher

$$\tfrac{1}{M}(\Im_z + \Im_z') = -\mu\{W + [\mathfrak{D}\mathfrak{R}]_z - c\cos\gamma + c'\cos\gamma'\}$$

und daher bei n Stößen

$$(21)\quad \tfrac{n}{M}(\Im_z + \Im_z') = -n\mu\{W + [\mathfrak{D}\mathfrak{R}]_z - c\cos\gamma + c'\cos\gamma'\}.$$

Hier ist also n die Zahl der Moleküle von der Art A, die in der Zeit τ auf das hervorgehobene Flächenelement auftreffen und in Moleküle von der Art A' umgewandelt werden. Daher ist $\bar{n}$ nach (4) und (20)

$$(22)\quad \bar{n} = N\tau\,dF\,(C_R - c\cos\vartheta)\,f(c)\,dc\,d\omega\cdot f^*(c'\,\vartheta')\,dc'\,d\omega',$$

so daß wir schließlich erhalten

$$\overline{\Delta_z} = -N\tau\mu\int\int\int\{W + [\mathfrak{D}\mathfrak{R}]_z - c\cos\gamma + c'\cos\gamma'\}$$
$$(C_R - c\cos\vartheta)\,f(c)\,dc\,d\omega\,f^*(c'\,\vartheta')\,dc'\,d\omega'\,dF.$$

Nun sind die Komponenten von K

$$(23)\quad \begin{cases} \mathfrak{R}_X = R\sin\Theta\cos\Phi \\ \mathfrak{R}_Y = R\sin\Theta\sin\Phi \\ \mathfrak{R}_Z = R\cos\Theta \end{cases}$$

woraus ohne weiteres die Werte für die Komponenten des Vektorproduktes folgen. Ferner ergibt sich nach den Regeln der sphärischen Trigonometrie

$$
\left\{\begin{aligned}
\cos\alpha &= \cos\Phi\,(\sin\Theta\cos\vartheta + \cos\Theta\sin\vartheta\cos\varphi) \\
&\qquad - \sin\Phi\sin\vartheta\sin\varphi \\
\cos\alpha' &= \cos\Phi\,(\sin\Theta\cos\vartheta' + \cos\Theta\sin\vartheta'\cos\varphi') \\
&\qquad - \sin\Phi\sin\vartheta'\sin\varphi' \\
\cos\beta &= \cos\Phi\sin\vartheta\sin\varphi \\
&\quad + \sin\Phi\,(\sin\Theta\cos\vartheta + \cos\Theta\sin\vartheta\cos\varphi) \\
\cos\beta' &= \cos\Phi\sin\vartheta'\sin\varphi' \\
&\quad + \sin\Phi\,(\sin\Theta\cos\vartheta' + \cos\Theta\sin\vartheta'\cos\varphi') \\
\cos\gamma &= \cos\Theta\cos\vartheta - \sin\Theta\sin\vartheta\cos\varphi \\
\cos\gamma' &= \cos\Theta\cos\vartheta' - \sin\Theta\sin\vartheta'\cos\varphi' .
\end{aligned}\right. \tag{24}
$$

Setzt man diese Werte in das Integral ein, so ergibt die Rechnung

$$
\overline{\Delta_z} = -\frac{8\pi}{3}\left(1+\frac{\pi}{8}\right)\mu\tau N R^2\sqrt{\frac{2kT}{\pi m}}\cdot W ,
$$

d. h.

$$
B = \frac{3}{8\left(1+\frac{\pi}{8}\right)\sqrt{2\pi m k T}\,NR^2} = \frac{3}{4\pi\left(1+\frac{\pi}{8}\right)\bar{c}\varrho R^3} . \tag{25}
$$

Auf Grund ähnlicher Überlegungen wie unter III finden wir weiter

$$
\overline{\Delta_z^2} = \mu^2 N\tau\int\!\!\int\!\!\int\{W + [\mathfrak{D}\mathfrak{R}]_z - c\cos\gamma + c'\cos\gamma'\}^2 \cdot (C_R - c\cos\vartheta)\, f(c)\,dc\,d\omega\, f^*(c'\vartheta')\,dc'\,d\omega'\,dF ,
$$

was ergibt

$$
\overline{\Delta_z^2} = \frac{8\pi}{3}\left(1+\frac{\pi}{8}\right)N\mu^2\tau R^2\sqrt{\frac{8k^3T^3}{\pi m^3}} ,
$$

so daß Q den Wert erhält

$$
Q = \frac{8\pi}{3}\left(1+\frac{\pi}{8}\right)Nm^2R^2\sqrt{\frac{8k^3T^3}{\pi m^3}} . \tag{26}
$$

Aus (25) und (26) ergibt sich wieder

$$
\underline{Q\,B = 2k\,T,}
$$

wie in (17).

Wir möchten nun ganz kurz auf gewisse Bedenken hinweisen, welchen die am Anfang dieses Abschnittes gemachten Annahmen zu begegnen scheinen. Es zeigt sich nämlich, daß

die *Energiebilanz* für ein einzelnes Flächenelement im Durchschnitt eines Zeitintervalles τ nicht erfüllt ist, wenn man nur die kinetische Energie der eintreffenden und abgehenden Gasmoleküle und die durch den Stoß auf das Teilchen übertragene kinetische Energie in Rechnung stellt. Man muß deshalb annehmen, daß das Teilchen Energie noch in anderer Form, d. h. offenbar als Wärme aufnimmt. Am deutlichsten tritt dies zu Tage, wenn man sich einen Stempel von derselben Oberflächenbeschaffenheit wie das Flächenelement in einen Zylinder, der allseitig von wärmeleitenden, auf konstanter Temperatur gehaltenen Wänden umgeben ist, hineingepreßt denkt. Die Rechnung ergibt, daß der Stempel selbst dabei $^1/_4$ der von ihm *geleisteten* Kompressionsarbeit als Wärme zurückerhält.

Eine derartige Annahme ist an und für sich keineswegs unvernünftig. Nur erfordert sie offenbar weiter, daß man dem Teilchen eine hinreichende Wärmeleitfähigkeit zuschreibt, um die auch bei unregelmäßiger Bewegung auftretenden Temperaturdifferenzen so schnell auszugleichen, daß man auch für die Geschwindigkeitsverteilung der von dem Teilchen zurückgeworfenen Gasmoleküle mit demselben Wert der Temperatur rechnen kann. Andernfalls müßte man in jedem Augenblicke die ganze Vorgeschichte des Flächenelementes mit in Rechnung stellen, was diese natürlich unabsehbar komplizieren würde.

Fragen wir nun weiter, wie die Annahmen zu ändern sind, damit der Energiesatz auch innerhalb τ für das Flächenelement gilt, *ohne* daß man eine Wärmeleitung annehmen muß (indem man etwa ein starres, rauhes Teilchen voraussetzt), so liefert die gleiche Rechnung das Ergebnis, daß für diesen Fall das „passend gewählte Koordinatensystem“[1]) sich mit der Normalgeschwindigkeit des Flächenelementes von diesem entfernen, also mit der doppelten Normalgeschwindigkeit des Flächenelementes sich durch das Gas bewegen muß. Wie leicht zu ersehen, ändert dies aber den Ausdruck für die Wahrscheinlichkeit, daß ein vom Flächenelement ausgeschleudertes Molekül von der Art A' sei, der nun statt (20) die Form annimmt

$$(20')\quad f^*(c'\vartheta')dc'\,d\omega' = \frac{2\left(\frac{m}{2kT}\right)^{1/2}}{\pi\left(1 \pm C_R\sqrt{\frac{\pi}{2kT}}\right)}(c'\cos\vartheta' \pm C_R)f(c')\,dc'\,d\omega',$$

1) Vgl. oben S. 413.

wobei C_R wie früher die Normalgeschwindigkeit des Flächenelementes ist und das positive bzw. negative Zeichen gilt, je nachdem sich das fortgeschleuderte Molekül und das Flächenelement in gleicher bzw. entgegengesetzter Richtung bewegen.

Berechnen wir nun auf Grund dieser Annahmen $\overline{\Delta_z}$ und $\overline{\Delta_z^2}$, so finden wir, daß diese Größen wieder die früheren Werte erhalten, d. h. B und Q die Beträge (25) bzw. (26) annehmen.

Durch Beobachtung des Verschiebungsquadrates ist es also nicht möglich, zwischen den beiden Annahmen zu unterscheiden. Es ist des weiteren nicht notwendig, bei der Annahme der Geschwindigkeit, mit welcher das gestrichene Koordinatensystem sich durch das Gas bewegt, sich auf die Werte C_R und $2C_R$ zu beschränken. Wie man zeigen kann, ist für jedes kleinzahlige Vielfache $a\,C_R$ das Äquipartitionstheorem erfüllt und hat B den gleichen Wert. Es ist nur zu beachten, daß die Verteilungsfunktion (20) allgemein den Ausdruck erhält

$$(20'')\quad \left\{ f^*(c'\,\vartheta')\,dc'\,d\omega' = \frac{2\left(\frac{m}{2kT}\right)^{1/2}}{\pi\left[1 \pm (a-1)\,C_R\sqrt{\frac{\pi}{2kT}}\right]}\,[c'\cos\vartheta' \pm (a-1)\,C_R]\,f(c')\,dc'\,d\omega'. \right.$$

Wir möchten an dieser Stelle bemerken, daß eine Rechnung Zerners[1]), die bei genauer Prüfung den in vorliegender Arbeit mitgeteilten Ergebnissen (ebenso denen Epsteins) zu widersprechen scheint, ein Versehen enthält, da Zerner irrtümlich statt der in diesem Falle anzuwendenden Funktion (20'') die Funktion (4) benützt. Korrigiert man diesen Fehler, so stimmen seine Ergebnisse mit den unseren überein.

IV.

Als „Kondensation und Wiederverdampfung" bezeichnen wir im Gegensatze zur „diffusen Reflexion" die Wechselwirkung zwischen Teilchen und Molekül dann, wenn nicht nur Geschwindigkeit und Richtung der abgehenden Moleküle unabhängig sind von diesen Größen der auftreffenden, sondern auch die Anzahl. Die bei der diffusen Reflexion herrschende Wahrscheinlichkeitsabhängigkeit des Abgehens eines Teilchens

1) F. Zerner, Phys. Zeitschr. 20. S. 546. 1919.

von seinem Auftreffen ist also hier aufgehoben. Wir müssen nur annehmen, daß keine Massenanlagerung an das Teilchen stattfinden soll, d. h. in *großen* Zeiträumen gleich viele Moleküle ausgeschleudert werden als auftreffen. Unter großen Zeiträumen verstehen wir dabei solche, innerhalb welcher die Geschwindigkeit des Teilchens alle möglichen Werte sehr oft annimmt.

Nennen wir wieder ν die Zahl der in der Zeit τ auf das Flächenelement fallenden Moleküle von der Art A, die Zahl der in derselben Zeit von demselben Flächenelement abgehenden Moleküle von der Art A' jetzt ν', so folgt für die Durchschnittswerte dieser Zahlen in der Zeit τ:

$$\bar{\nu} \neq \bar{\nu}'$$

(hingegen

$$\bar{\bar{\nu}} = \bar{\bar{\nu}}'$$

wenn wir mit $\bar{\bar{\nu}}$ bzw. $\bar{\bar{\nu}}'$ die Mittelwerte von ν bzw. ν' für große Zeiten bezeichnen).

Auch hier nehmen wir an, daß die vom Flächenelement ausgeschleuderten Moleküle nach Richtung und Größe bezüglich eines passend gewählten Koordinatensystems so verteilt sind, wie dies bei gleicher Temperatur unter Molekülen der Fall ist, die aus einem Flächenelement gleicher Größe im Innern des Gases austreten. Offenbar hat hier aber nur die Annahme einen Sinn, daß sich dieses Koordinatensystem mit dem Teilchen mitbewegt, da wir ja dem auf dem Teilchen befindlichen Molekül keine Kenntnis von dessen Bewegungszustand zuschreiben können. Eine der im vorhergehenden Abschnitt analoge Überlegung liefert für die mittlere Anzahl $\bar{\nu}'$ der abgehenden Moleküle von der Art A' den Wert

$$\bar{\nu}' = N \tau \, dF \, c' \cos \vartheta' \, f(c') \, dc' \, d\omega' . \tag{27}$$

$\bar{\nu}$ erhält wieder den Wert (4). Danach ergibt sich für die Änderung von W, die dadurch hervorgerufen wird, daß ν Moleküle von der Art A auf das Flächenelement fallen und ν' von der Art A' von demselben fortgeschleudert werden, an Stelle von (21)

$$\frac{1}{M} (\nu \, \mathfrak{Z}_x + \nu' \, \mathfrak{Z}_x') = - \mu \{ \nu \, (W + [\mathfrak{D}\mathfrak{R}]_x - c \cos \gamma) + \nu' \, c' \cos \gamma' \}.$$

Durch Einsetzen der Werte (4) und (27) finden wir daraus

$$\overline{\Delta_z} = -\mu N \tau \int \cdot \Big\{ \int (W + [\mathfrak{D}\mathfrak{R}]_z - c\cos\gamma)\,(C_R - c\cos\vartheta) \cdot f(c)\,dc\,d\omega + \int c'^2 \cos\gamma' \cos\vartheta' f(c')\,dc'\,d\omega' \Big\}\,dF.$$

Unter Berücksichtigung der Ausdrücke (23), (24) und (6) erhalten wir

$$\overline{\Delta_z} = -\frac{8\pi}{3}\mu\tau N R^2 \sqrt{\frac{2kT}{\pi m}} \cdot W,$$

d. h.

$$B = \frac{3}{8\sqrt{2\pi m k T}\, N R^2} = \frac{3}{4\pi \bar{c}\varrho R^2}. \tag{28}$$

Ferner ist

$$\overline{\Delta_z^2} = \mu^2 N \tau \int \Big\{ \int (W + [\mathfrak{D}\mathfrak{R}]_z - c\cos\gamma)^2 (C_R - c\cos\vartheta) f(c)\,dc\,d\omega + \int c'^3 \cos^2\gamma' \cos\vartheta' f(c')\,dc'\,d\omega' \Big\}\,dF.$$

Man beachte, daß hier — im Unterschied von dem Falle der diffusen Reflexion — nicht die Summe der beiden Impulse zu quadrieren ist, sondern die Summe der einzelnen Impulsquadrate zu bilden ist. Die Rechnung ergibt

$$\overline{\Delta_z^2} = \frac{8\pi}{3}\mu^2 N \tau R^2 \sqrt{\frac{8k^3T^3}{\pi m^3}},$$

d. h.

$$Q = \frac{8\pi}{3} N m^2 R^2 \sqrt{\frac{8k^3T^3}{\pi m^3}} \tag{29}$$

und wieder aus (28) und (29)

$$\underline{BQ = 2kT}.$$

Auch hier finden wir — wie es wohl zu erwarten ist — daß für das Flächenelement innerhalb der Zeit τ der Energiesatz nicht erfüllt ist. Wollte man — was aber offenbar keinen Sinn hätte — die exakte Gültigkeit des Energiesatzes für das Flächenelement auch innerhalb τ fordern, so müßte sich das passende Koordinatensystem wie bei der diffusen Reflexion mit der Geschwindigkeit C_R vom Flächenelement entfernen und der Ausdruck (27) wäre zu ersetzen durch

$$\overline{\nu'} = N\tau\,dF\,(c'\cos\vartheta' \pm C_R) f(c')\,dc'\,d\omega'. \tag{27'}$$

Die Rechnung zeigt aber, daß dadurch der Wert von $\overline{\Delta_z}$ vergrößert, also die Beweglichkeit verkleinert würde, wogegen

$\overline{\Delta_z^2}$ ungeändert bliebe. Wir sehen daraus weiter, daß dadurch das Produkt $Q\,B$ nicht den Wert $2kT$ erhielte und wir durch diese (sinnwidrige) Annahme in Widerspruch mit dem Äquipartitionstheorem geraten würden.

Es folgt daraus für die Annahme der „Kondensation und Wiederverdampfung" im Gegensatz zur Annahme der „diffusen Reflexion", daß notwendig das Teilchen wärmeleitend vorausgesetzt werden muß und bezüglich der Wahl des bewegten Koordinatensystems *nur* die in der Rechnung benützte Annahme als sinngemäß anzusehen ist.

V.

Es bleibt uns nun noch die Brownsche Drehbewegung zu untersuchen. Diese wird dort auftreten, wo auch in tangentieller Richtung der Teilchenoberfläche ein Impulsaustausch stattfindet, das ist bei der „diffusen Reflexion" und bei der „Kondensation und Wiederverdampfung".

Wenn ein Molekül von der Art A auf das Teilchen fällt und dort haften bleibt, erteilt es ihm einen Drehimpuls vom Betrage $\mathfrak{D} = [\mathfrak{R}\mathfrak{J}]$. Seine Komponenten um die verschiedenen Achsen mögen bzw. ϑ_X, ϑ_Y, ϑ_Z heißen. Dann ist ϑ_Z gegeben durch

$$(30)\quad \begin{cases} \mathfrak{D}_Z = -\,m\,R\{(V + [\mathfrak{D}\mathfrak{R}]_Y - c\cos\beta)\sin\Theta\cos\Phi \\ \qquad\qquad - (U + [\mathfrak{D}\,\mathfrak{R}]_X - c\cos\alpha)\sin\Theta\sin\Phi\}\,. \end{cases}$$

Beim Austreten erteilt ein Molekül von der Art A' dem Teilchen wieder einen Drehimpuls, $\mathfrak{D}' = [\mathfrak{R}\mathfrak{J}']$, dessen Z-Komponente gegeben ist durch

$$(31)\quad \mathfrak{D}_Z' = -\,m\,R\,(c'\cos\beta'\sin\Theta\cos\Phi - c'\cos\alpha'\sin\Theta\sin\Phi).\ ^{1})$$

Die Werte von $\cos\alpha$, $\cos\beta$, $\cos\alpha'$, $\cos\beta'$ sind in (24) zusammengestellt.

1. *Diffuse Reflexion.* Finden in der Zeit τ auf das Flächenelement n Stöße statt, bei welchen Moleküle von der Art A

1) Wir beschränken uns hier auf die Durchführung der Rechnung unter der Annahme, daß das passend gewählte Koordinatensystem sich mit dem Teilchen mitbewegt, da, wie sich leicht zeigen läßt, im Falle der diffusen Reflexion auch hier durch die Einführung der anderen Annahmen am Resultat nichts geändert wird und für den Fall der Kondensation und Wiederverdampfung diese die allein erlaubte ist.

in solche von der Art A' übergehen, so erfährt das Teilchen durch sie einen Drehimpuls, dessen Z-Komponente ist

$$n\,(\mathfrak{D}_z + \mathfrak{D}_z').$$

Bezeichnet man jetzt mit J das Trägheitsmoment des Teilchens, so ist die durch diese Impulskomponente bewirkte Änderung der Winkelgeschwindigkeit um die Z-Achse, O_z

$$\frac{n}{J}(\mathfrak{D}_z + \mathfrak{D}_z').$$

Die mittlere Anzahl $\bar{n}$ für die Zeit τ ist wieder durch (22) gegeben. Daraus folgt für die durchschnittliche Gesamtänderung von O_z in der Zeit τ, welche wir mit $\overline{\Delta O_z}$ bezeichnen wollen

$$\overline{\Delta O_z} = \frac{\tau N}{J}\int\int\int (\mathfrak{D}_z + \mathfrak{D}_z')\,(C_R - c\cos\vartheta)\,f(c)\,dc\,d\omega\,f^*(c'\,\vartheta') \cdot dc'\,d\omega'\,dF.$$

Mit den Werten (30), (31), (24) und (6) erhalten wir hieraus

$$\overline{\Delta O_z} = -\frac{4\pi}{3}\,\frac{\tau N m R^4}{J}\cdot\sqrt{\frac{2kT}{\pi m}}\,O_z.$$

Die Drehbeweglichkeit ist danach

$$B = \frac{3}{4\sqrt{2\pi k T m}\,N R^4} = \frac{3}{2\pi\bar{c}\varrho R^4}. \tag{32}$$

Das mittlere Änderungsquadrat der Drehgeschwindigkeit, $\overline{\Delta O_z^2}$, berechnen wir analog den vorangegangenen Fällen des Änderungsquadrates der Translationsgeschwindigkeit

$$\overline{\Delta O_z^2} = \frac{\tau N}{J^2}\int\int\int (\mathfrak{D}_z + \mathfrak{D}_z')^2\,(C_R - c\cos\vartheta)\,f(c)\,dc\,d\omega\,f^*(c'\,\vartheta') \cdot dc'\,d\omega'\,dF,$$

was ergibt

$$\overline{\Delta O_z^2} = \frac{4\pi}{3}\,\frac{\tau N m^2 R^4}{J^2}\sqrt{\frac{8k^3T^3}{\pi m^3}} = \frac{Q}{J^2}\tau,$$

wenn wir mit

$$Q = \frac{4\pi}{3}\,N m^2 R^4\sqrt{\frac{8k^3T^3}{\pi m^3}} \tag{33}$$

das mittlere Quadrat der Änderung des Drehimpulses in der Zeiteinheit bezeichnen. *Aus (32) und (33) finden wir wieder*

$$\underline{BQ = 2kT.}$$

Damit ist das Äquipartitionstheorem ausgesprochen. Dagegen lassen sich hier nicht ohne weiteres durch eine analoge Rechnung, wie sie in II durchgeführt wurde, mittels einer Fokkerschen Gleichung mittlere Quadrate von Drehwinkeln berechnen, weil ja $O_X O_Y O_Z$ nicht die Differentialquotienten nach der Zeit irgendwelcher Drehwinkel sind. Es erwächst daher jetzt noch die Aufgabe, über die durchschnittliche Änderung der Drehwinkel selbst etwas auszusagen, die sehr viel weniger einfach ist als im Falle der translatorischen Impulse.

Fassen wir irgendeinen körperlichen Durchmesser der Kugel mit den Richtungscosinussen l, m, n in dem (raumfesten) XYZ-System ins Auge und sei Ω der Winkel, den dieser Durchmesser jeweils mit seiner Anfangslage einschließt, $\Omega_X \Omega_Y \Omega_Z$ seine Projektionen auf die Koordinatenebenen, so findet man leicht

$$\frac{d\,\Omega_Z}{dt} = O_Z - \frac{n(l\,O_X + m\,O_Y)}{l^2 + m^2}\,.$$

Daraus ersieht man, daß sich O_Z nur solange als Differentialquotient nach der Zeit von Ω_Z auffassen läßt, als die Drehung aus der Anfangslage klein ist und die Entfernung des betrachteten Punktes auf der Kugel von der Äquatorebene klein bleibt. Man wird also bei Beobachtung der Drehbewegung sich auf Punkte beschränken müssen, welche stets nahe am Rande des Teilchenbildes bleiben, und nur kleine Winkel betrachten dürfen.

Nur in diesem Falle resultiert also die Formel für das mittlere Drehungsquadrat um eine Achse so einfach aus der Fokkerschen Gleichung, wie die mittleren Verschiebungsquadrate und nur in diesem Falle ist die Beziehung $BQ = 2kT$ zugleich ein Beweis für die Gültigkeit der Einsteinschen Formel.

2. *Kondensation und Wiederverdampfung.* Hier ergibt sich aus (30) und (31) die Z-Komponente des Drehimpulses, den das Teilchen dadurch erhält, daß auf das Flächenelement ν Moleküle von der Art A auffallen und ν' Moleküle von der Art A' fortgeschleudert werden, zu

$$\nu\,\mathfrak{D}_Z + \nu'\,\mathfrak{D}'_Z\,.$$

Die mittleren Zahlen $\bar{\nu}$ und $\bar{\nu}'$ in der Zeit τ sind durch (22) und (27) gegeben, so daß wir für $\overline{\Delta O_Z}$ erhalten

$$\overline{\Delta O_z} = \frac{\tau N}{J} \int \Big\{ \int \mathfrak{D}_z (C_R - c \cos\vartheta) f(c)\, dc\, d\omega + \int \mathfrak{D}_z' c' \cos\vartheta' f(c')\, dc'\, d\omega' \Big\}\, dF$$

$$\overline{\Delta O_z} = -\frac{4\pi}{3} \frac{\tau N m R^4}{J} \sqrt{\frac{2kT}{\pi m}} \cdot O_z,$$

woraus für die Drehbeweglichkeit folgt

$$B = \frac{3}{4\sqrt{2\pi m k T}\, N R^4} = \frac{3}{2\pi \bar{c} \varrho R^4}, \tag{34}$$

also der gleiche Wert, wie bei der diffusen Reflexion.

Ferner wird das mittlere Änderungsquadrat der Drehgeschwindigkeit

$$\overline{\Delta O_z^2} = \frac{\tau N}{J^2} \int \Big\{ \int \mathfrak{D}_z^2 (C_R - c \cos\vartheta) f(c)\, dc\, d\omega + \int \mathfrak{D}_z'^2 c' \cos\vartheta' f(c')\, dc'\, d\omega' \Big\}\, dF,$$

wobei, analog dem Falle der Translationsbewegung, wieder, im Gegensatze zur diffusen Reflexion die Drehimpulse $\mathfrak{D}_z$ und $\mathfrak{D}_z'$ einzeln zu quadrieren und die Quadrate zu addieren sind. Die Ausrechnung ergibt

$$\overline{\Delta O_z^2} = \frac{4\pi}{3} \frac{\tau N m^2 R^4}{J^2} \sqrt{\frac{8 k^3 T^3}{\pi m^3}},$$

also

$$Q = \frac{4\pi}{3} N m^2 R^4 \sqrt{\frac{8 k^3 T^3}{\pi m^3}}, \tag{35}$$

so daß wieder aus (34) und (35) folgt

$$\underline{B Q = 2 k T}.$$

Das Äquipartitionstheorem ist damit wieder ausgesprochen, die Einsteinsche Formel für das mittlere Drehungsquadrat folgt daraus wiederum nur unter den schon bei der diffusen Reflexion besprochenen Einschränkungen.

Wir wollen nun die Werte, welche wir für die Beweglichkeiten unter den verschiedenen Annahmen erhielten, in einer Tabelle zusammenstellen.

Fall	Translation	Drehung
1. Elastische Reflexion	$\frac{3}{4\pi\bar{c}\varrho R^2}$	∞
2. Diffuse Reflexion	$\frac{3}{4\pi(1+\pi/8)\bar{c}\varrho R^2}$	$\frac{3}{2\pi\bar{c}\varrho R^4}$
3. Kondensation und Wiederverdampfung	$\frac{3}{4\pi\bar{c}\varrho R^2}$	$\frac{3}{2\pi\bar{c}\varrho R^4}$

Die Werte der ersten Spalte stimmen mit denen überein, die Millikan aus unveröffentlichten Rechnungen Epsteins auszugsweise mitgeteilt hat.[1]) Millikans experimentellen Beweglichkeitsbestimmungen (Fall- und Steigversuche mit Tröpfchen) entspricht eine schematische „Mischung" von Fall 1 und 2, d. h., sie lassen sich darstellen, wenn man annimmt, daß etwa 90 Proz. der Moleküle diffus, 10 Proz. elastisch reflektiert werden. Man überlegt leicht, daß in diesem Falle für die *Reziprokwerte* der Beweglichkeiten die „Mischungsregel" gilt. Daß die Abweichung vom reinen Fall 2 (diffuse Reflexion) einer etwa 10prozentigen Beimischung von Fall 1 und nicht von Fall 3 zuzuschreiben ist (welche, wie obige Werte zeigen, bei diesen Versuchen denselben Effekt haben müßte), schließt Millikan[2]) aus einer anderen Versuchsreihe (Dekrement von makroskopischen Zylindern, die um ihre Figurenachse schwingen), wobei Fall 1 und 3 nicht mehr äquivalent sind.[3]) Wie man sieht, könnten auch Versuche über Brownsche Drehungen zur Entscheidung herangezogen werden, da hier eine Beimischung von 3 ohne Wirkung ist, während eine Beimischung von 1 die Beweglichkeit erhöht.

Daß es sich bei diesen schematischen, additiven Kombinationen nur um eine erste grobe Näherung handeln kann, braucht wohl kaum gesagt zu werden.

Zusammenfassung.

1. Es werden für den Fall der elastischen Reflexion, der diffusen Reflexion und der Kondensation und Wiederverdampfung die translatorischen und rotatorischen Beweg-

1) R. A. Millikan, Phys. Rev. 22. S. 14. 1923.
2) Ebenda, S. 17.
3) R. A. Millikan, Phys. Rev. 21. S. 217. 1923; L. J. Stacy, Phys. Rev. 21. S. 239. 1923; K. S. van Dyke, Phys. Rev. 21. S. 250. 1923.

lichkeiten berechnet und für die ersteren Übereinstimmung mit den Epsteinschen Resultaten erzielt.

2. Es werden die Quadratmittel der translatorischen und rotatorischen Geschwindigkeitsänderungen für alle drei Fälle berechnet und mit Hilfe des Fokker-Planckschen Satzes aus diesen und den Beweglichkeiten die mittleren Geschwindigkeitsquadrate und die mittleren Verschiebungsquadrate bzw. Drehungsquadrate hergeleitet, wobei sich in allen Fällen (bei den Drehungen allerdings nur unter naturgemäßen Beschränkungen) die Einsteinsche Formel ergibt.

Die unter 2. angeführten Resultate möchten wir als das wesentliche Ergebnis der vorliegenden Arbeit ansehen.

Ich möchte es nicht versäumen, auch an dieser Stelle Hrn. Prof. Schrödinger für die Anregung zu dieser Arbeit und sein lebhaftes Interesse an ihrem Fortgang meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

(Eingegangen 17. Juli 1924.)

5. *Reflexion elektromagnetischer Wellen an Hertzschen Gittern;* *von W. Arkadiew.*

Zur Untersuchung der ferromagnetischen Eigenschaften der Metalle bei schnellen elektrischen Schwingungen hat Gans[1]) eine Theorie der Hertzschen Gitter entwickelt, die das Reflexionsvermögen $P = |A|^2$ eines flachen Gitters zu berechnen gestattet. Nach dieser Theorie wird vorausgesetzt, daß die geraden Drähte von dem Radius b auf eine Entfernung a voneinander gespannt sind, daß b klein gegen a ist und a klein gegen die Länge $\lambda = cT$ der einfallenden Welle.

Aus der Gleichung von Gans (64) folgt, daß

$$P = \frac{1}{u^2 + (1+v)^2} \cdot \tag{1}$$

Damit haben wir auf Grund von (62) und (63)

$$u - iv = \frac{2a}{\lambda}\left(\lg\frac{a}{2\pi b} + \tau_0\right), \tag{2}$$

wo bei $\mu = 1$ nach den Gleichungen (68) und (69)

$$\tau_0 = \frac{2}{q^2}\,\frac{2\pi L}{Tw} - i\,\frac{2}{q^2}\,\frac{w'}{w}$$

ist und $q = 2\pi b\sqrt{\frac{2\sigma}{T}}$. Bezeichnen wir mit

$$A = \frac{w'}{w} \quad \text{und} \quad B = \frac{2\pi L}{Tw} \tag{3}$$

die bekannten Verhältnisse des Widerstandes und der inneren Induktanz des Drahtes bei dem Wechselstrom von der Periode T zu seinem Widerstand $w = \frac{1}{\pi b^2 \sigma}$ bei Gleichstrom, so werden wir finden, daß

$$\tau_0 = \frac{Tw}{4\pi}(B - iA)$$

1) R. Gans, Ann. d. Phys. 61. S. 447. 1920; 62. S. 429. 1921.

ist. Substituieren wir das in (2), so wird

$$u = \frac{2a}{\lambda} \lg \frac{a}{2\pi b} + hB \quad \text{und} \quad v = hA, \tag{4}$$

wobei

$$h = \frac{a w}{2\pi c} = \frac{a \omega}{6\pi \cdot 10^9} \tag{5}$$

ist. Hier stellt ω den Widerstand in Ohm eines Meters des Drahtes dar.

Falls die elektrische Leitfähigkeit des Drahtes σ unendlich groß ist, so werden die Glieder, die w enthalten, verschwinden; dann erhält u den Wert

$$u_0 = \frac{2a}{\lambda} \lg \frac{a}{2\pi b}; \tag{6}$$

P ist gleich

$$P_0 = \frac{1}{1 + u_0^2} \tag{7}$$

und

$$u = u_0 + hB. \tag{8}$$

Im folgenden werden wir uns auch mit dem relativen Reflexionsvermögen des Gitters $R = P/P_0$ beschäftigen

$$R = \frac{1 + u_0^2}{(u_0 + hB)^2 + (1 + hA)^2}. \tag{9}$$

Wir können R auch in folgender Form darstellen:

$$R = 1 - \frac{KP_0}{1 + KP_0}, \tag{10}$$

wobei

$$K = 2h(A + u_0 B) + h^2(A^2 + B^2). \tag{11}$$

Wir wollen jetzt die Abhängigkeit der Größe K von dem Widerstand w betrachten, wofür wir den Parameter

$$x = \sqrt{\frac{\pi \mu}{w T}} = 97{,}1 \sqrt{\frac{1}{\omega \lambda}} \tag{12}$$

einführen. Falls w sehr klein ist und x groß, so können wir nach den bekannten Eigenschaften der Funktionen A und B schreiben $A = B = x$, h^2 gleich 0 nehmen und nach (11) finden

$$K = (1 + u_0) a \sqrt{\frac{w}{\pi c \lambda}} = (1 + u_0) \frac{a}{97{,}1} \sqrt{\frac{\omega}{\lambda}}. \tag{13}$$

Wir haben hier bei einem konstanten b eine lineare Abhängigkeit der Größe K von $\Omega = 1000 \cdot 2b\sqrt{\omega}$, die wir als das Maß der Wurzel aus dem spezifischen Drahtwiderstand nehmen. Falls w sehr groß ist, so können wir auf Grund der Eigenschaften der Funktionen A und B annehmen, daß $A = 1$ und $B = 0$ ist. In diesem Fall ist nach (11)

$$K = 2h + h^2. \tag{14}$$

Wir besitzen hier eine parabolische Abhängigkeit von Ω.

In Wirklichkeit sind wir dem ersten Fall sehr nahe, x ist gewöhnlich größer als 1,5. Dann gelten die von Zenneck gegebenen Formeln $A = 0{,}997\,x + 0{,}277$ und $B = 1{,}007\,x - 0{,}040$.

Bei kleinerem x nimmt man A und B aus den entsprechenden Tafeln.[1])

In der vorliegenden Arbeit will ich die experimentellen Resultate für unmagnetisierbare Drähte, die ich bei der Untersuchung des Reflexionsvermögens von engen Gittern aus vier Drähten von 49 cm Länge erhalten habe[2]), mit den theoretischen Werten vergleichen. Der Drahtdurchmesser $2b$ betrug damals von 0,018 mm bis 0,055 mm. Die Drähte befanden sich in der Entfernung $a = \lambda/4$ voneinander.

Im oberen Teil der Fig. 1 ist der nach (11) berechnete Verlauf der Größe K für $\lambda = 10{,}4$ cm, $a = 2{,}6$ cm und verschiedene $2b$, von 10 μ bis 0,2 mm dargestellt. Die Geraden repräsentieren die Tangente zu den Kurven K im Ursprung. Sie sind nach (13) konstruiert. Die Werte $\Omega = 1000 \cdot 2b\sqrt{\omega}$

---

1) Z. B. von E. Jahnke u. F. Emde, Funktionentafeln, S. 147, 1909. Die graphische Konstruktion zeigt, daß sich dort einige Fehler finden. Statt $A = 1{,}179$ muß 1,19 sein, statt $B = 0{,}4806 - 0{,}46$, statt $1{,}172 - 1{,}18$. Dasselbe bei W. Jaeger, Elektrische Meßtechnik, S. 102, 1922.

2) W. Arkadiew, Ann. d. Phys. 45. S. 133. 1914. Die Grundgleichungen der Gansschen Theorie enthalten die magnetische Leitfähigkeit ϱ nicht (vgl. W. Arkadiew, Physik. Zeitschr. 14. S. 928. 1913). Darum kann man sie nicht für magnetisierbare Drähte unmittelbar anwenden. Die Einführung aber von ϱ gestattet, wie ich an anderer Stelle zu zeigen beabsichtige, das Reflexionsvermögen von Eisen- und Nickeldrähten in Übereinstimmung mit ihrem Absorptionsvermögen für Lechersche Wellen zu bringen. (W. Arkadiew, Absorption der Wellen an parallelen Drähten, Ann. d. Phys. 58. S. 105. 1919.) Dabei erhält man für Eisendraht von 24,5 μ die Eigenwellenlänge der Elementarmagnete $\lambda_0 = 6$ cm, $\mu_\infty = 28$ und $\Theta = 1{,}6$.

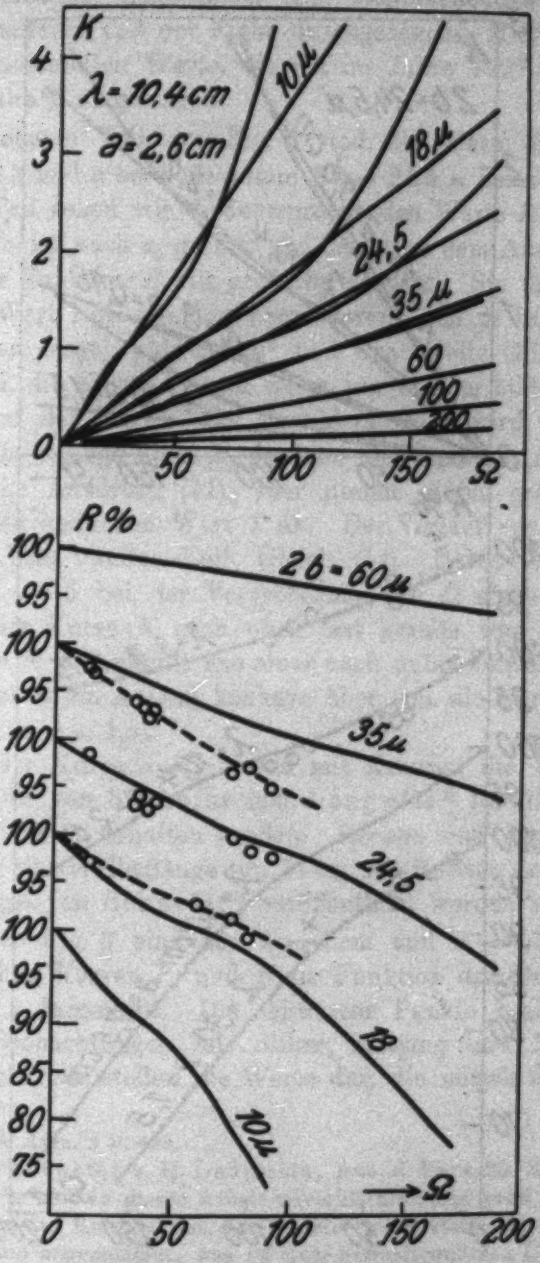

K
λ = 10,4 cm
d = 2,6 cm
10 μ
18 μ
24,5
35 μ
60
100
200
Ω
R %
2b = 60 μ
35 μ
24,5
18
10 μ
Ω

Fig. 1.

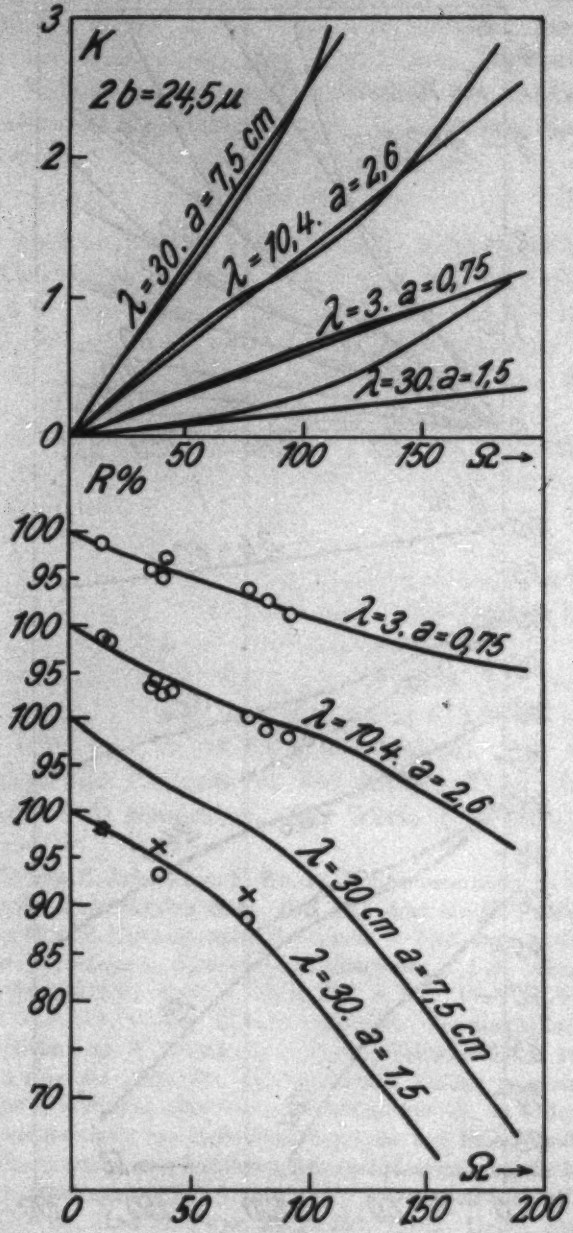

K
2b=24,5μ
λ=30. a=7,5 cm
λ=10,4. a=2,6
λ=3. a=0,75
λ=30. a=1,5
Ω
R%
λ=3. a=0,75
λ=10,4. a=2,6
λ=30 cm a=7,5 cm
λ=30. a=1,5
Ω

Fig. 2.

sind als Abszisse eingetragen. Die entsprechenden Kurven R sind im unteren Teil der Figur durchgezogen. Hier sind auch die experimentellen Werte, die ich im Jahre 1907—1908 erhalten habe[1]), aufgetragen.

Im oberen Teil der Fig. 2 sind die Werte K für verschiedene λ und a bei konstantem $2b = 24{,}5\ \mu$ gezeichnet. Im unteren Teil sehen wir die entsprechenden Werte R. Bei den größeren a ist auch u_0 größer und besitzt in dem Ausdruck (11) von K die Funktion B ein größeres Gewicht. Sie fällt schnell bis zum Wert Null bei der Vergrößerung von Ω bzw. ω. Infolgedessen biegt, während h^2 und das zweite Glied in (11) klein sind, die Kurve K nach unten um und es bildet sich ein Buckel auf der Kurve. Bei den kleineren a wird u_0 kleiner und darum erlangt nicht B, sondern die Funktion A größeres Gewicht im Ausdruck (11); hier nimmt A bei größerem Ω bzw. ω den endlichen Wert 1 an. Der Verlauf von K ähnelt hier fast dem zweiten Fall, Gleich. (14). Darum beobachten wir bei $a = 1{,}5$ bei der Vergrößerung von Ω einen schnellen Anstieg der Kurve K nach oben fast gerade vom Ursprung. Die Kurve R geht damit aus einer nach unten konvexen Kurve in eine schon am Anfang konkave über (vgl. die Kurven R für $a = 7{,}5$ und $a = 1{,}5$).

Bei der Kurve $a = 1{,}5$ sind mit Kreuzen die Werte bezeichnet, die von Schaefer und Laugwitz[2]) für die Wellenlänge von 30 cm erhalten wurden. Ebenso sind auch hier die Werte für eine Wellenlänge von 27 cm mit Kreisen aufgetragen, die unlängst von Schaefer[3]) veröffentlicht worden sind.

In der Fig. 3 sind für $\lambda = 3$ cm und $a = 0{,}75$ cm die theoretischen Kurven P_0 und P als Funktion des Drahtdurchmessers $2b$ dargestellt. Die schwarzen Punkte beziehen sich auf die Beobachtungen mit Silber, Messing und Manganin; die weißen Kreise stellen die Werte dar, die mittels der Extra-

1) Vgl. Anm. 2 S. 428.

2) Cl. Schaefer u. M. Laugwitz, Ann. d. Phys. 23. S. 951. 1907. Die Werte ω sind in dieser Arbeit unverhältnismäßig groß angegeben. Ich habe bei der Konstruktion der Punkte meine Werte Ω für Ag, Pt und Manganin angenommen, was zu einer befriedigenderen Übereinstimmung mit den theoretischen Kurven führt.

3) Cl. Schaefer, Ann. d. Phys. 74. S. 275. 1924.

polation für $\omega = 0$ erhalten worden sind. Beim Versuch erhielt man natürlich die relativen Werte P'. Bei der Konstruktion der Kurven wurde P' für Silberdraht von 18 μ gleich dem theoretischen Wert angenommen. Für die anderen Drähte wurden P' in entsprechenden Einheiten ausgedrückt. Im oberen

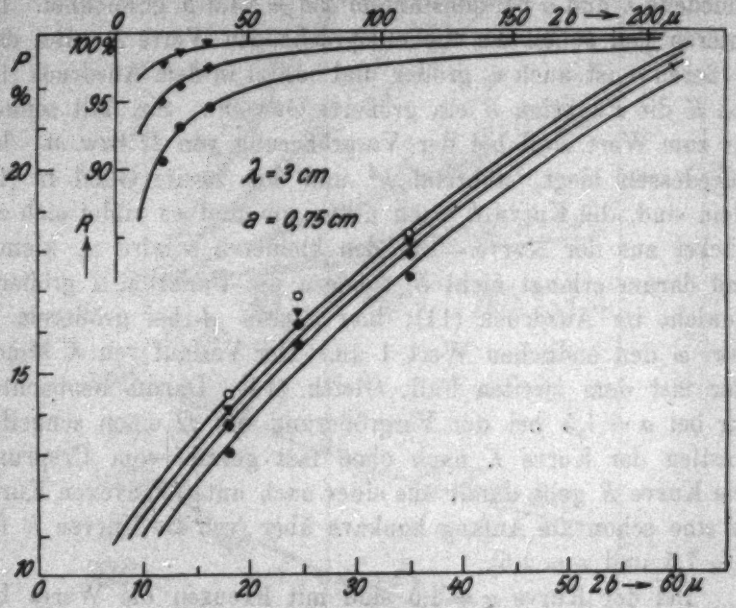


Fig. 3.

Teil der Figur ist die Größe R in dem Bereiche von $2b$ zwischen 10 μ und 0,2 mm dargestellt. Wir sehen hier eine befriedigende Übereinstimmung des Versuchs mit der Theorie, mit Ausnahme der Drähte von 24,5 μ, die ein größeres absolutes Reflexionsvermögen P aufweisen, als das theoretische.

Die entsprechenden Werte für $\lambda = 10{,}4$ cm sind in Fig. 4 aufgetragen. Hier erweisen die Drähte von 35 μ ein Maximum der Absorption $P_0 - P$ und $1 - R$. Der experimentelle Gang $R = f(2b)$ zeigt hier eine starke Abweichung von dem theoretischen Verlauf.

Auf Fig. 5 ist ein theoretischer Verlauf von $R = f(\sqrt{\lambda})$ für eine Drahtdicke von 24,5 μ bei $\omega = 235$ Ohm/m gegeben. Die Abhängigkeit kann man in dem Bereiche $1 < \lambda < 20$ cm für eine lineare halten.

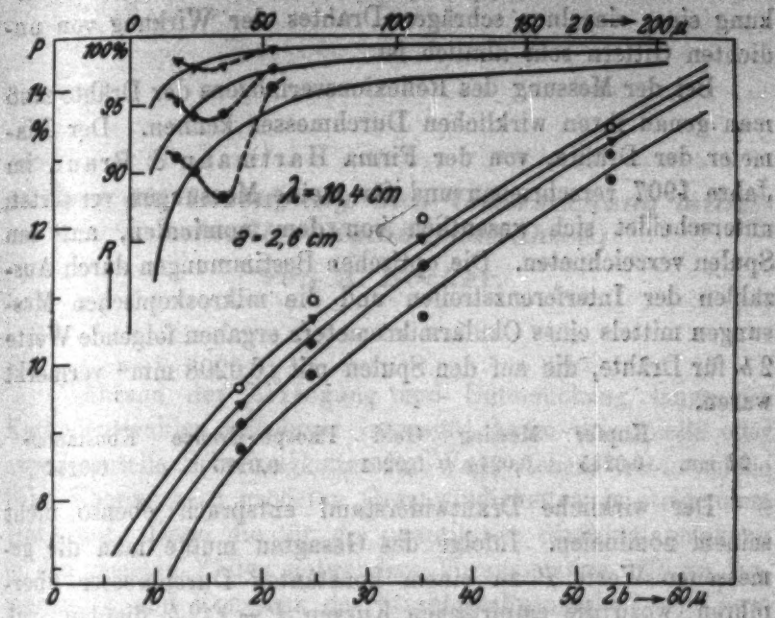


Fig. 4.

Die Kreuze beziehen sich auf die Beobachtungen mit den Gittern, die Kreise auf die Wirkung eines einzelnen Drahtes, der unter 45° zwischen zwei gekreuzten Hertzschen Spiegeln ausgespannt ist. Aus diesem Diagramm, ebenso wie aus der Reihe der Kurven meiner früheren Arbeit, folgt, daß die Wir-

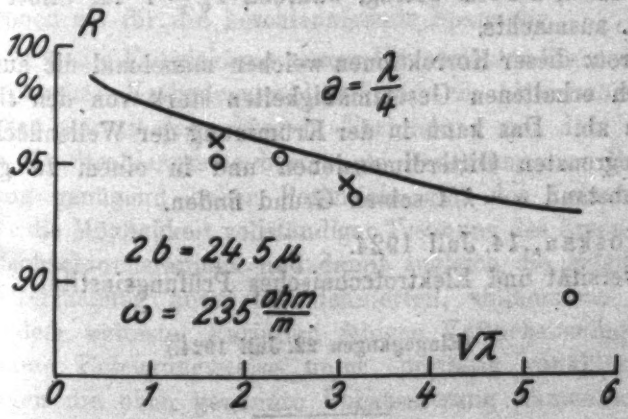


Fig. 5.

kung eines einzelnen schrägen Drahtes der Wirkung von undichten Gittern sehr ähnlich ist.

Bei der Messung des Reflexionsvermögens der Drähte muß man genau ihren wirklichen Durchmesser kennen. Der Diameter der Drähte, von der Firma Hartmann & Braun im Jahre 1907 verschrieben und für meine Messungen verwertet, unterscheidet sich wesentlich von dem nominalen, auf den Spulen verzeichneten. Die optischen Bestimmungen durch Auszählen der Interferenzstreifen und die mikroskopischen Messungen mittels eines Okularmikrometers ergaben folgende Werte $2b$ für Drähte, die auf den Spulen mit „0,0208 mm“ vermerkt waren.

	Kupfer	Messing	Gold	Phosph.-Bronze	Konstantan
$2b$ mm	0,0245	0,0244	0,0261	0,0230	0,0247

Der wirkliche Drahtwiderstand entsprach ebenso nicht seinem nominalen. Infolge des Gesagten mußte man die gemessenen Werte P zu einem konstanten Durchmesser überführen, wozu die empirischen Kurven $P = f(2b)$ dienten, vgl. Figg. 10 und 11 meiner Arbeit, a. a. O.; sie wurden mittels der experimentellen Punkte der Figg. 3 und 4 konstruiert.

Bei den kleineren Werten $P_0 - P$ jedoch konnten die gebrauchten Drähte überhaupt nicht für die Messungen ausgenutzt werden, was bei $2b = 55\ \mu$ und bei $\lambda = 3$ cm stattfindet. In der Tat sehen wir aus den Kurven der Fig. 3, daß ΔP bei der Änderung $\Delta 2b$ von 52 bis 55 μ, was immer stattfinden kann, 2 Proz. betrug, während $P_0 - P$ für Silber etwa 1 Proz. ausmachte.

Trotz dieser Korrektionen weichen manchmal die aus dem Versuch erhaltenen Gesetzmäßigkeiten stark von den theoretischen ab. Das kann in der Krümmung der Wellenfläche, in den begrenzten Gitterdimensionen und in einem zu großen Drahtabstand $a = \lambda/4$ seinen Grund finden.

Moskau, 14. Juli 1924.
I. Universität und Elektrotechnisches Prüfungsinstitut.

(Eingegangen 22. Juli 1924.)

6. *Über die Erzeugung und Untersuchung mittelschneller Kathodenstrahlen;* von *A. Becker.*

Während der Erzeugung und Untersuchung langsamer Kathodenstrahlen beliebiger Intensität kaum prinzipielle oder experimentelle Schwierigkeiten im Wege stehen, treten solche beim Übergang zu größeren Geschwindigkeiten in steigendem Maße auf. Denn die für die quantitative Strahluntersuchung in den meisten Fällen notwendige Voraussetzung völliger Homogenität und Konstanz der Strahlgeschwindigkeit und konstanter und ausreichender Intensität stellt in diesem Gebiet an die experimentellen Hilfsmittel und ihre Gebrauchsweise besonders hohe Anforderungen. Da die Methode der Strahlerzeugung — von der Verwendung radioaktiver Stoffe abgesehen — auf der künstlichen Beschleunigung irgendwie erregter, ursprünglich langsamer Elektronen beruht, so handelt es sich allgemein um die Lösung der zwei getrennten Probleme der einwandsfreien Verwertung geeigneter Quellen sowohl für Elektronen als für die beschleunigende Spannung.

1. Für die Entwicklung unsrer Kenntnis der Eigenschaften mittelschneller Kathodenstrahlen kommt in historischer Hinsicht der *Gasentladungsröhre* in Verbindung mit dem Induktorium als Strahlenquelle bevorzugte Bedeutung zu. Bei Anwendung genügend hoher Potentiale gibt das Lenardsche Fenster die Möglichkeit vollständiger Trennung des Erzeugungs- und Beobachtungsraumes und damit zugleich die Möglichkeit der Untersuchung unter fest definierten, vollkommen reinen und zudem weitester Variation fähigen Versuchsbedingungen. Daß diese Erzeugungsweise unter sorgfältig gewählten Bedingungen die oben genannte Voraussetzung namentlich genügender Homogenität der Geschwindigkeit erfüllt, ist durch

die grundlegenden Untersuchungen Hrn. Lenards[1]) nachgewiesen und durch Diskussion und Abbildung magnetischer Spektren besonders belegt worden. Die nachfolgende Literatur glaubte trotzdem das Induktorium als Spannungsquelle für exakte Versuche ablehnen und durch die Influenzmaschine ersetzen zu müssen, die ihrer Auffassung nach auch das Aluminiumfenster, dessen Bedeutung offenbar mehrfach unerkannt geblieben ist, entbehrlich machen sollte. Da auch neuerdings noch von Hrn. Starke[2]) die Auffassung vertreten wird, daß die mit Induktor erzeugten Kathodenstrahlen „fern von jeglicher Homogenität" seien, so weise ich demgegenüber auf meine früheren Untersuchungen[3]) hin, die in Übereinstimmung mit Hrn. Lenards Nachweis[4]) sowohl durch Absorptions- als durch Ablenkungsbeobachtungen mit Sicherheit zeigen, daß das Induktorium zusammen mit der Fensterröhre sehr wohl geeignet ist, bei sachgemäßer Anwendung[5]) eine praktisch ausreichend homogene Strahlung zu liefern. Dies entspricht auch ganz sonstiger Kenntnis. Daß das Induktorium mehr oder weniger ausgeprägte Spannungschwankungen an der Kathode erzeugt, die bei wenig sorgfältigem Gebrauch dieser Spannungsquelle und bei geringer oder inkonstanter Evakuation der Entladungsröhre zum Auftreten eines „breiten „Kathodenstrahlspektrums" führen, liegt in der Natur dieses Hilfsmittels. Die gelieferte Spannungsverteilung reduziert sich aber um so mehr auf ein scharfes Maximum, je schärfer die Unterbrechung des Primärstroms ist, wie sie durch einen rasch und gleichmäßig wirkenden Unterbrecher zusammen mit geeigneter Primärkapazität erreichbar wird. Für die Strahlbeschleunigung kommt schließlich von der angelegten Spannung nur derjenige Teil in Betracht, der während

1) P. Lenard, Wied. Ann. 51. S. 225. 1894; 52. S. 23. 1894; 56. S. 255. 1895.

2) M. Baltruschat u. H. Starke, Physik. Zeitschr. 23. S. 404. 1922.

3) A. Becker, Ann. d Phys. 17. S. 381. 1905; Heidelb. Ak. A. 13. Abh. 1917.

4) Vgl. P. Lenard, Quantitatives über Kathodenstrahlen aller Geschwindigkeiten. Heidelb. 1918. S. 20 u. f.

5) Über alle Einzelheiten der Anwendung siehe A. Becker, Heidelb. Akad. A. 13. Abh. 1917.

der Strahlerzeugung, d. h. während des Entladungsvorgangs vorhanden ist. Wird daher das Vakuum der Röhre derart eingestellt, daß gerade nur der durch eine parallel geschaltete Entladungsstrecke regulierte Scheitelwert des Spannungsmaximums zur Entladung führt, so ist die auftretende Strahlung als weitgehend homogen zu erwarten, um so mehr, als etwa begleitende langsamere Anteile durch selektive Absorption im Aluminiumfenster ausgeschaltet werden.

Als gewisser Nachteil ist bei der gewöhnlichen Entladungsröhre die kaum vermeidliche Inkonstanz der Strahlintensität anzusehen. Dieselbe hängt zusammen mit der in diesem Fall schwer eliminierbaren Variabilität des Entladungsvorgangs überhaupt. Da konstante Verhältnisse bezüglich der Strahlintensität vornehmlich an exakte Konstanthaltung des Trägererzeugungsprozesses in der Röhre gebunden sind, so sind diese nur dann erreichbar, wenn alle die Trägerbildung bestimmenden Faktoren, wie die Spannungslieferung, der Gasinhalt der Röhre und die Beschaffenheit der Kathodenoberfläche streng unveränderlich sind. Die auf konstante Geschwindigkeit gerichteten Bemühungen wirken sonach gleichzeitig begünstigend auf die Intensität. Da deren Schwankungen aber auf diesem Wege allein nicht zu beseitigen sind, bedarf es besonderer Hilfsmittel, welche diese Schwankungen zwar auch nicht beseitigen aber ihren Einfluß auf das Meßergebnis ausschalten. Vorkehrungen dieser Art, wie ich sie zuerst in die Kathodenstrahlmeßtechnik eingeführt und in zahlreichen verschiedenen Formen kritisch geprüft habe[1]), bestehen in Kontrollvorrichtungen, welche mit der eigentlichen Meßanordnung in Parallel- oder Hintereinanderschaltung verbunden sind und jeweils einen der verfügbaren Strahlintensität proportionalen Wert anzeigen. Wie ich an genannter Stelle eingehend gezeigt habe, *wird auf diese Weise die Gasentladungsröhre zusammen mit dem Induktorium zur vollwertigen Strahlenquelle für jede quantitative Untersuchung im Bereich mittlerer Geschwindigkeiten.*

Die Elektrisiermaschine ist nun an sich zweifellos eine vorteilhaftere Spannungsquelle als das Induktorium. Sie kann

1) Siehe die bereits angeführten Arbeiten und außerdem A. Becker, Heidelb. Akad. A. 19. Abh. 1910; Physik. Zeitschr. 12. S. 1020. 1911; Ann. d. Phys. 67. S. 428. 1922.

also jedenfalls homogenere Strahlen und konstantere Intensität liefern, falls die elektrischen Verhältnisse auf der Entladungsbahn und damit die Strombelastung dauernd streng unveränderlich bleiben. Da aber vor allem die Gasverdünnung in Fensterröhren von der Elektrizitätsentladung kaum unbeeinflußt erhalten werden kann, so bedeutet ihre Anwendung gegenüber dem Induktorium, dessen kurze Entladungsdauer hier gerade von Vorteil ist, im allgemeinen keinen Gewinn. Die durch die wechselnde Strombelastung der Maschine verursachten nicht unerheblichen Spannungsschwankungen, die sich namentlich bei relativ hohen Gasverdünnungen durch Begünstigung ungewollter Schwingungsvorgänge [1]) störend bemerkbar machen, lassen die Elektrisiermaschine zum Betrieb der Gasentladungsröhre im allgemeinen sogar weit weniger geeignet erscheinen als das Induktorium. [2])

2. Eine wesentliche Vereinfachung der Messung ist dagegen nach den vorstehenden Betrachtungen dann zu erwarten, wenn es gelingt, die in der Entladungsröhre vorhandene Verknüpfung von Intensität und Geschwindigkeit der Strahlen zu lockern und möglichst ganz zu beseitigen. Ältere eigene Versuche in dieser Richtung zeigten, daß die Schwankungen in der Intensität wesentlich dadurch reduziert werden, daß man die Röhre mit einer besonderen, gleichmäßig wirkenden intensiven Träger- bzw. Elektronenquelle versieht. Erfolgreich war beispielsweise die Anbringung feiner geeigneter Einkerbungen am Kathodenrand, die bei jeder Entladung zu Resonanzfünkchen führen, deren Wirksamkeit für die Strahlbildung deutlich merkbar ist. In ähnlicher, aber noch weit vollkommenerer Weise wirkt eine Glühkathode. Da deren Benutzung jeden Gasrest der Röhre völlig auszuschließen gestattet, so ist hier eine vollständige Trennung der die Intensität und die Ge-

1) Vgl. O. Devik, Ann. d. Phys. 45. S. 941. 1914.

2) Diese Gesichtspunkte vornehmlich lagen auch dem Urteil Hrn. Lenards (Quantitatives S. 20) über den meist gemachten Gebrauch der Influenzmaschine zusammen mit der Gasentladungsröhre zugrunde, in welcher Hr. Starke irrtümlicherweise ganz allgemein eine völlige Ablehnung der Influenzmaschine für quantitative Kathodenstrahlmessungen glaubte sehen zu müssen. Die Ablehnung galt nicht der Influenzmaschine an sich, sondern nur ihrer mangelhaften, unkritischen Anwendung.

schwindigkeit der Strahlen bestimmenden Faktoren möglich, was zu einer wesentlichen Verringerung der zwar, wie gezeigt, überwindlichen Schwierigkeiten, welche mit dem Gebrauch der Gasentladungsröhre verbunden sind, führen muß.

Diese Erwägungen veranlaßten uns schon frühzeitig, als die praktische Anwendung der Glühelektronenemission noch in ihren Anfängen stand, die *Glühkathodenröhre mit Aluminiumfenster* für die Zwecke der quantitativen Untersuchung mittelschneller Kathodenstrahlen auszubilden und zur Vertiefung unsrer Kenntnis der Eigenschaften dieser Strahlen heranzuziehen. Diese Aufgabe hat Hr. Eisenhut[1]) schon im Jahre 1913 übernommen und dann nach fünfjähriger Unterbrechung durch den Krieg im Jahre 1921 vollständig gelöst. Hr. Eisenhut zeigte, daß es ohne Verzicht auf die Vorteile der Fensterröhre sehr wohl möglich ist, mit Verwendung einer Glühkathode mit Wolframdraht in relativ einfacher Weise völlig homogene Kathodenstrahlen beliebiger und konstanter Intensität zu erzeugen. Da die Bedenken gegen die Verwendung der Influenzmaschine hier fortfallen, falls Glaswandaufladungen im Kathodenstrahlrohr und zu hohe Strombelastung vermieden werden, ist sie in diesem Fall als Spannungsquelle besonders geeignet. Zur Spannungsregulierung wird der Röhre eine beliebig einstellbare Spitzenstrecke parallel geschaltet, und durch Umlegen der Spannung auf eine zweite, genau abgepaßte Spitzenstrecke während des Nichtgebrauchs der Röhre wird eine dauernd gleichmäßige Belastung der Maschine hergestellt. Wird das Vakuum durch dauerndes Pumpen und Entfernen aller Dampfspuren durch Kühlung ständig auf ausreichender Höhe gehalten, so kann auf diesem Wege eine in der Intensität und Geschwindigkeit durch Glühstromstärke und meßbare Höhe der Spannung beliebig einstellbare Kathodenstrahlung jederzeit mit großer Sicherheit reproduziert werden.

3. Von besonderer Wichtigkeit ist die Untersuchung der *Homogenität der Strahlung.* Hr. Eisenhut hat zu diesem Zweck eingehende magnetische Ablenkungsbeobachtungen aus-

1) O. Eisenhut, Diss. Heidelberg, 13. Mai 1921. Siehe hier insbesondere auch die historischen Bemerkungen namentlich bezüglich des Anteils deutscher Forscher an der Entwicklung der Kenntnis der Glühelektronenemission.

geführt und zwar unter sonst gleichen äußeren Versuchsbedingungen zum Vergleich *sowohl mit glühelektrischen als mit den im gleichen Rohr durch Gasentladungen erzeugten Kathodenstrahlen.* Die Dicke der den Erzeugungs- und Beobachtungsraum trennenden Aluminiumfenster variierte zwischen 8×10^{-5} und 5×10^{-4} cm. In dem evakuierten und zur Verhinderung von störenden elektrischen Ladungen mit geerdetem Metallnetz ausgekleideten Beobachtungsraum befand sich eine Blendenanordnung, die der früher von Hrn. Lenard[1]) bei seinen Ablenkungsversuchen benutzten nachgebildet war. Hinter den Blenden wurden 2 Willemitschirme aufgestellt und zwar der eine, kleinere senkrecht zum Kathodenstrahl zur Beobachtung des unabgelenkten Leuchtflecks, der andere, größere, seitlich und nahe parallel zur Rohrachse für die Beobachtung des mittels Hufeisenmagnets abgelenkten Strahls. Die mit 15000-Voltstrahlen erhaltenen Bilder seien beistehend wiedergegeben.

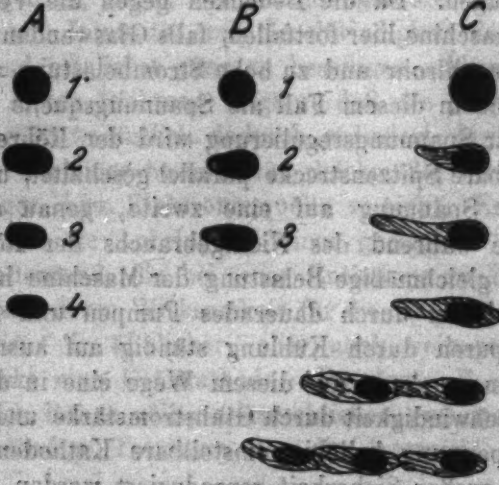


Fig. 1.

A. Bei den *glühelektrisch* erzeugten Kathodenstrahlen ist der direkte Leuchtfleck entsprechend der Blendenanordnung eine kreisförmige, gleichmäßig helle Fläche mit scharfen Rändern, die stufenweise stärker abgelenkten Leuchtbilder

1) P. Lenard, Wied. Ann. 52. S. 23. 1894.

Ellipsen ohne Verwaschung, deren Form und Größe den geometrischen Verhältnissen entspricht. Die Fensterdicke zeigte sich dabei ohne ersichtlichen Einfluß; das Fenster konnte sogar auch ganz fehlen.

B. Bei den durch ruhige *Gasentladung* und bei nicht zu hoher Strombelastung erzeugten Kathodenstrahlen hat der unabgelenkte Fleck das gleiche Aussehen wie im ersten Fall. Die abgelenkten Leuchtbilder sind dagegen nicht mehr scharf, sondern sie zeigen in Richtung der stärkeren Ablenkung eine um so ausgeprägtere Verwaschung, je dünner das benutzte Aluminiumfenster und je geringer dementsprechend seine Filterwirkung ist.

C. Treten infolge zu starker Belastung der Röhre disruptive Gasentladungen auf, so wird die Strahlung in hohem Maße unhomogen. Die scharfen Ränder des unabgelenkten Flecks verschwinden und die abgelenkten Bilder zeigen starke Verwaschungen, die sowohl nach größeren als nach kleineren Ablenkungen hin liegen können. In einzelnen Fällen können auch mehrere sehr intensive Strahlengruppen stark verschiedener Geschwindigkeit auftreten, wie dies aus den Bildern 5 u. 6 hervorgeht.

Daß andererseits in gewissen Fällen, insbesondere bei fehlerhafter Anordnung der Blenden oder beim Hinzukommen unerkannter falscher Kräfte auch reine Versuchsbedingungen vorgetäuscht werden können, wo sie tatsächlich nicht vorhanden sind, geht daraus deutlich hervor, daß die genannten Verwaschungen bisweilen lediglich durch Entfernen des elektrischen Schutznetzes oder durch unrichtiges Anbringen des ablenkenden Magnetfeldes zum Verschwinden gebracht werden konnten.

Diese Versuche zeigen unzweifelhaft die völlige Reinheit der Versuchsbedingungen bei der Glühkathodenröhre. Sie zeigen außerdem, entgegen der in der Literatur vielfach infolge der abweichenden Befunde des Hrn. Leithäuser[1]) sich findenden Auffassung, daß der Durchtritt der benutzten homogenen Kathodenstrahlen durch die Fensterfolie nicht etwa mit einem Auftreten von Inhomogenität verbunden sein muß, wie ich dies früher ebenfalls schon durch photographische Fixierung von Kathodenstrahlspektren richtig gestellt hatte.[2])

1) G. E. Leithäuser, Ann. d. Phys. 15. S. 285. 1904.
2) A. Becker, Heidelb. Akad. A. 18. Abh. 1917.

4. Um diese Frage nach dem *Geschwindigkeitsverlust der Kathodenstrahlen beim Durchgang durch Materie* noch weiter zu untersuchen, hat Hr. Eisenhut eingehende Ablenkungsversuche mit einem an die Kathodenröhre angesetzten Beobachtungsraum ausgeführt, der dem von Hrn. Leithäuser benutzten nachgebildet war. Der Kathodenstrahl durchsetzte ebenso wie bei Hrn. Leithäusers Versuchen eine mit einer Aluminiumfolie mit kleinem Loch bedeckte Spaltblende und trat nach Durchgang durch zwei weitere Spaltblenden, die zur Abschirmung magnetischer Kräfte in einem weichen Eisenzylinder befestigt waren, in den weiten Beobachtungsraum, in dem die magnetische Ablenkung durch zwei Stromspulen und die Beobachtung des Strahls mittels Willemitschirms stattfand. Die angelegten Spannungen wurden zwischen 15000 und 50000 Volt variiert, und zum Vergleich wurde die Strahlenquelle nacheinander sowohl als Glühkathoden- wie als Gasentladungsröhre benutzt.

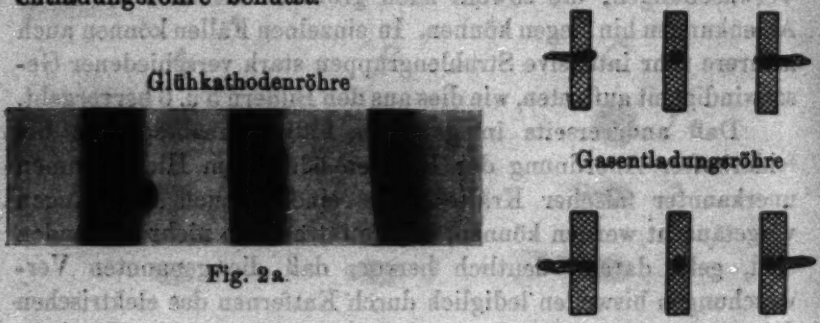


Fig. 2a. Fig. 2b.

Die Entladungen der Glührohre ergaben bei allen Versuchen dieselben Erscheinungen. Der unabgelenkte Fleck zeigte entsprechend der Gestalt der Blende eine breite rechteckige Fläche, in deren Mitte sich das Bild des Lochs als heller Fleck abhob (Fig. 2a). Die einseitige Unschärfe ist offenbar auf eine nicht ganz symmetrische Ausblendung zurückzuführen. Das abgelenkte Spaltbild hatte dieselbe Breite wie das unabgelenkte, und die Randunschärfe hatte gegen das unabgelenkte Bild nicht zugenommen. Das Bild des Lochs blieb stets scharf, war aber weniger abgelenkt als das Spaltbild, das von den durch die bedeckende Folie hindurchgegangenen

und daher verlangsamten Kathodenstrahlen erzeugt wird. Die relative Verschiebung der beiden Bilder gegeneinander nahm naturgemäß mit abnehmender Strahlgeschwindigkeit und mit wachsender Foliendicke zu.

Die von Hrn. Eisenhut gefundene Abhängigkeit des Geschwindigkeitsverlusts in Aluminium von der Strahlgeschwindigkeit wird in beistehender Fig. 3 für das Geschwindigkeits-

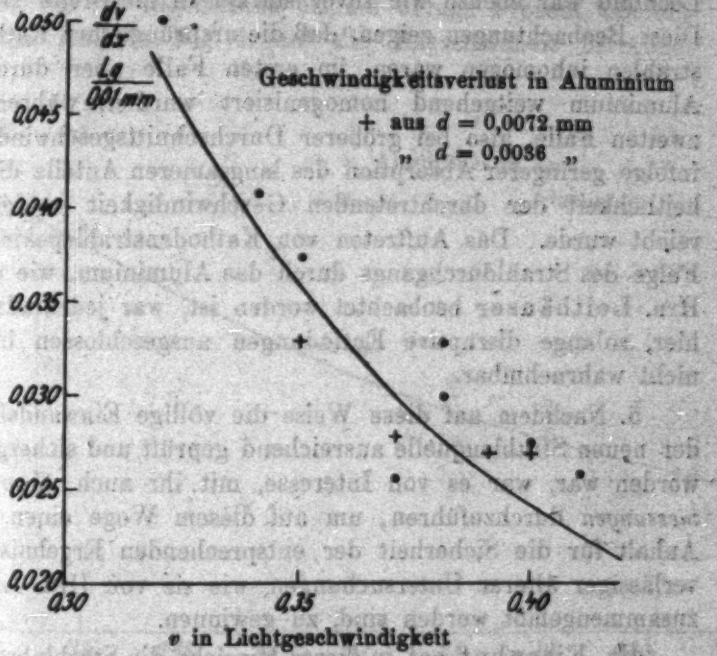


Fig. 3.

bereich von 0,32 bis 0,41 Lg (Geschwindigkeit in Bruchteilen der Lichtgeschwindigkeit) durch die Beobachtungspunkte (jeweils auf 0,01 mm Dicke berechnet) angegeben, während die ausgezogene Kurve der Zusammenstellung Hrn. Lenards[1]) entnommen ist. Die Übereinstimmung ist im ganzen als befriedigend zu bezeichnen.

Wesentlich andere Strahlbilder liefern die *durch Gasentladungen, mit der Influenzmaschine erzeugten Strahlen.* Fig. 2b gibt die Beobachtungen für die beiden verschiedenen Strahl-

1) P. Lenard, Quantitatives, Tafel I.

geschwindigkeiten 0,25 und 0,40 Lg und eine Aluminiumfolie von $3{,}6 \times 10^{-4}$ cm mit Loch wieder. Bei der kleineren Geschwindigkeit zeigte das abgelenkte Spaltbild keine wesentliche Verbreiterung noch Verwaschung. Das Lochbild war dagegen stark in die Länge gezogen. Bei der größeren Strahlgeschwindigkeit trat eine Verbreiterung des abgelenkten Spaltbilds um etwa $^1/_5$ der ursprünglichen Breite auf, und das Lochbild war ebenso wie zuvor stärker in die Breite gezogen. Diese Beobachtungen zeigen, daß die ursprünglichen Kathodenstrahlen inhomogen waren, im ersten Falle aber durch das Aluminium weitgehend homogenisiert wurden, während im zweiten Falle, also bei größerer Durchschnittsgeschwindigkeit, infolge geringerer Absorption des langsameren Anteils die Einheitlichkeit der durchtretenden Geschwindigkeit weniger erreicht wurde. Das Auftreten von Kathodenstrahlspektren als Folge des Strahldurchgangs durch das Aluminium, wie es von Hrn. Leithäuser beobachtet worden ist, war jedenfalls auch hier, solange disruptive Entladungen ausgeschlossen blieben, nicht wahrnehmbar.

5. Nachdem auf diese Weise die völlige Einwandsfreiheit der neuen Strahlenquelle ausreichend geprüft und sichergestellt worden war, war es von Interesse, mit ihr auch *Absorptionsmessungen* durchzuführen, um auf diesem Wege einen neuen Anhalt für die Sicherheit der entsprechenden Ergebnisse zuverlässiger älterer Untersuchungen, wie sie von Hrn. Lenard zusammengefaßt worden sind, zu gewinnen.

Hr. Eisenhut hat in dieser Hinsicht die Strahlabsorption in Luft und Aluminium im Geschwindigkeitsbereich von 0,32 bis 0,40 Lg ermittelt. Die Intensitätsmessung erfolgte sowohl auf optischem Wege mit dem Lenardschen Ketonschirm als auf elektrometrischem Wege mit Hilfe des Paraffinkondensators, dessen Eigenschaften als Intensitätsmeßmittel Hr. Eisenhut erneut sehr eingehend und vollständig untersucht hat[1]), nachdem seine Brauchbarkeit zu genanntem Zweck bereits

1) Bezüglich aller Einzelheiten dieser weitgehenden Untersuchung sei auf die Dissertation verwiesen. Über die Theorie des Paraffinkondensators siehe außerdem O. Eisenhut (nach K. Ebeling dargestellt), Heidelb. Akad. A. 6. Abh. 1921.

durch meine früheren Messungen[1]) nachgewiesen worden war. Alle neuen Messungen wurden unter sorgfältiger Beachtung aller notwendigen Vorsichtsmaßregeln durchgeführt und die beobachteten Absorptionskoeffizienten unter Berücksichtigung des Geschwindigkeitsverlusts derjenigen Geschwindigkeit zugeordnet, welche an der empfindlichen Stelle des Intensitätsmeßmittels vorhanden ist. Die Mittelwerte der erhaltenen Ergebnisse, die im allgemeinen bis auf wenige Prozent übereinstimmten, sind in Fig. 4 (auf die Masseneinheit berechnet)

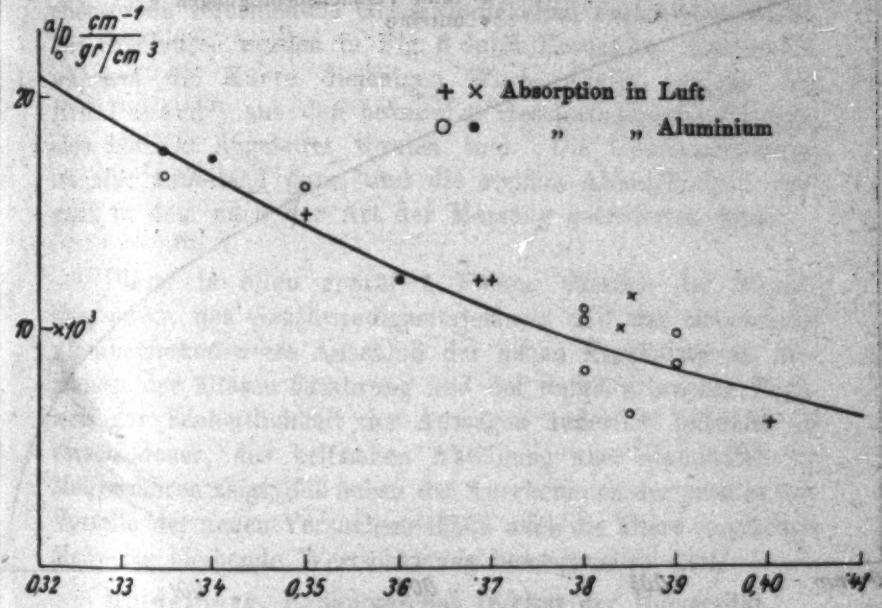


Fig. 4.

aufgezeichnet. Ihre Anpassung an die ausgezeichnete, von Hrn. Lenard[2]) gegebene Kurve ist eine recht befriedigende sowohl für Luft als für Aluminium, was als weitere Stütze für die Zuverlässigkeit auch der älteren, bei der Kurve verwerteten Messungen anzusehen ist.

6. Hr. Eisenhut hat schließlich versucht, Anhaltspunkte über die Größe der *Grenzdicken* in Aluminium zu erhalten.

1) A. Becker, Ann. d. Phys. 13. S. 394. 1904; 17. S. 381. 1905.
2) P. Lenard, Quantitatives, Tafel III.

Wenn auch eine exakte direkte Ermittelung derselben ausgeschlossen ist, da in Wirklichkeit die Vernichtung der Strahlintensität nicht durch Geschwindigkeitsverlust sondern durch Absorption erfolgt, so kann man doch dem gesuchten Wert um so näher kommen, je höher die verfügbare Ausgangsintensität der Strahlung ist und je mehr man infolgedessen diejenige Dicke der Substanz vermehrt findet, welche gerade

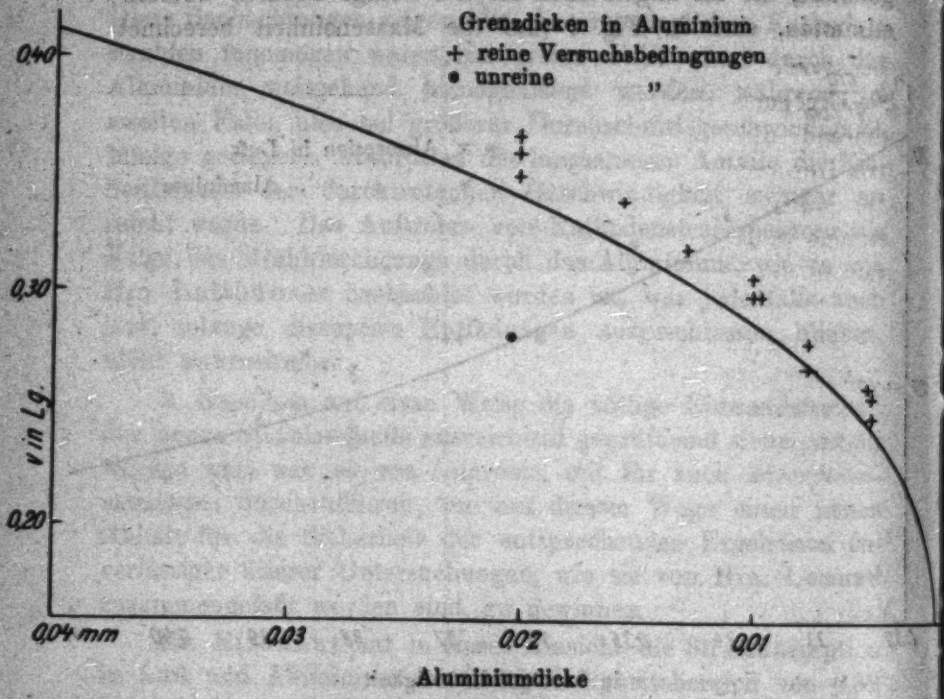


Fig. 5.

noch einen wahrnehmbaren Bruchteil der Intensität hindurchtreten läßt. Die neue Strahlenquelle ermutigt zu solchen Versuchen um so mehr, als sie die Möglichkeit bietet, durch Erhöhung der Glühstromstärke die Strahlintensität soweit zu steigern, als dies die Leistungsfähigkeit der benutzten Influenzmaschine zuläßt.

Die Glühkathodenröhre wurde sorgfältig gegen Lichtaustritt abgeblendet. Die jeweils untersuchte Aluminiumfolie befand sich unmittelbar vor dem Aluminiumfenster und dicht

dahinter der Ketonschirm. Zur Beobachtung wurde die Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen durch stufenweise Änderung der parallel geschalteten Spitzenstrecke so lange verändert, bis gerade kein Aufleuchten des Schirms mehr wahrzunehmen war. Der am Hochspannungselektrometer abgelesene Ausschlag gab dann ein Maß für die Höhe der angelegten Spannung und damit für diejenige Strahlgeschwindigkeit, welcher die benutzte Foliendicke als angenäherte Grenzdicke zukam. Zur Messung kamen 6 verschiedene Aluminiumdicken, denen ebensoviele verschiedene Geschwindigkeiten zuzuordnen waren. Die Ergebnisse werden in Fig. 5 durch Kreuze (+) dargestellt, während die Kurve diejenigen Werte angibt, welche von Hrn. Lenard[1]) aus den bekannten Geschwindigkeitsverlusten, also indirekt abgeleitet worden sind. Die Übereinstimmung ist eine auffallend gute, und die kleinen Abweichungen sind ganz in dem nach der Art der Messung geforderten Sinne.

Dieser in allen geprüften Fällen, nämlich der Strahlabsorption, des Geschwindigkeitsverlusts und der Grenzdicke sehr bemerkenswerte Anschluß der neuen Ergebnisse an diejenigen der älteren Erfahrung und der damit erbrachte Nachweis der Einheitlichkeit der Aussagen äußerlich teilweise so verschiedener, der kritischen Abwägung aber standhaltender Meßverfahren zeigt, daß neben der Anerkennung der praktischen Vorteile der neuen Versuchsmethode auch die ältere sorgfältige Meßweise bleibende Wertschätzung beanspruchen darf.

Heidelberg, Radiologisches Institut der Universität.

1) P. Lenard, Quantitatives, S. 64 und Tafel II.

(Eingegangen 21. Juli 1924.)

7. *Berichtigung zu der Abhandlung: „Grundlagen einer Theorie der Supraleitfähigkeit“; von Erich Kretschmann.*

In meiner obengenannten Abhandlung[1]) sind, wie ich nachträglich bemerke, in § 19, S. 441, und in der Zusammenfassung S. 443 bei Besprechung des Einflusses, den ein magnetisches Feld auf die Sprungtemperatur der Leitfähigkeit ausübt, Wendungen gebraucht, denen zufolge die Erhöhung und Erniedrigung der Energiestufen von Quantenbahnen in Metallmolekülen durch das magnetische Feld als verbunden mit einer gleichlaufenden Vergrößerung und Verkleinerung der Bahnen selbst erscheint. Das ist nach der bekannten Theorie des Zeemaneffekts so allgemein natürlich nicht richtig. Ich halte es gegenwärtig für geboten, bei Behandlung der genannten Frage von modellmäßigen Deutungsversuchen vorläufig abzusehen und sich auf rein energetische Betrachtungen zu beschränken. Näheres hierüber hoffe ich in einer demnächst zum Druck kommenden Schrift der „Königsberger Gelehrten Gesellschaft“ mitteilen zu können.

Königsberg i. Pr., den 1. Juli 1924.

1) E. Kretschmann, Ann. d. Phys. 74. S. 405—444. 1924.

(Eingegangen 4. Juli 1924.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Max
u. Fabrik
Hörmesle

Fernsprecher 231 Amt Schwabach und Fernschreiber

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig

Lehrbuch der technischen Physik

Für fortgeschrittene Studenten und Ingenieure

Unter Mitwirkung zahlreicher Fachgelehrter

herausgegeben von

Dr. Georg Gehlhoff

Direktor der Gesellschaft für elektrische Hochspannungsanlagen m. b. H. Berlin-Charlottenburg
a. o. Prof. an der Technischen Hochschule Berlin

ERSTER BAND

Mass und Massen — Mechanik — Akustik und Thermodynamik

XIV u. 988 Seiten mit 940 Abbildungen im Text

Preis geheftet G.-M. 17.50, gebunden G.-M. 20.—

Das vorliegende Werk will ein Lehrbuch der Technik in knapper Form darstellen, das dem gegenwärtigen Stand der technischen Physik entspricht, dem Ingenieur, der auf die Physik mehr als je angewiesen ist, auf schnellem Wege das Studium und dem Studenten die bequemere Nachschlagemöglichkeit für Bücher, Formel- und Bildmaterial ermöglichen und erleichtern soll. Es erscheint in zwei Bänden. Der zweite umfaßt „Optik und Elektrizität" und wird Ende 1928 fertig.

Zum Goldmark = 1/2353 Dollar

Lieferung nach dem Ausland in unbeschränkter Währung

1924. № 21.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 75.

1. *Über den unmittelbaren Nachweis der elektrischen Erdladung;* *von Carl Ramsauer.*

Aus der Abnahme des Potentials V mit der Höhe h über dem Erdboden pflegt man auf die Oberflächendichte σ der Erde zu schließen nach der Formel

$$4\pi\sigma = -\frac{dV}{dh}.$$

Bei einem Durchschnittswert von 100 Volt/Meter erhält man so in runden Zahlen für die eigentliche Erdkugel die Gesamtladung $-5 \cdot 10^5$ Coulomb und das Potential $-6 \cdot 10^8$ Volt.

Dieser Schluß ist potentialtheoretisch durchaus zwingend, wird aber trotzdem meist mit einer gewissen Reserve wiedergegeben. So sagt Hr. Kähler in seinem bekannten Buche über Luftelektrizität (2. Aufl. 1921, Samml. Göschen): „Peltier nahm, um die Schönwetterelektrizität zu erklären, eine *negative Oberflächenladung der Erde* an. Diese Vorstellung gilt heute noch. Sie ist schon durch Rechnung aus der Zunahme der Spannungsdifferenz mit wachsender Höhe ableitbar und durch eine ganze Reihe von Beobachtungstatsachen, die wir im Laufe der folgenden Betrachtungen kennen lernen werden, zu beweisen.“ Diese Vorsicht in der Darstellung ist verständlich. Der Übergang von Laboratoriumsergebnissen zu kosmischen Schlüssen erscheint hier besonders bedenklich, weil alle Versuchsgrundlagen der Potentialtheorie ja gerade gegenüber dem Erdniveau als Bezugswert gewonnen sind, und weil der Potentialbegriff in seiner praktischen Anwendung stets nur relativen und niemals absoluten Charakter hat.

Aus diesem Grunde hielt ich es trotz meiner eigenen Überzeugung von der strengen Gültigkeit der obigen Gleichung doch für lohnend, die elektrische Oberflächenladung der Erde auch auf direktem experimentellen Wege nachzuweisen. Ein

solcher Versuch ist seiner Art nach gerade so berechtigt wie die bekannten direkten Versuche von Benzenberg[1]) und Foucault zum Beweis der Erddrehung. Jeder gesund denkende Physiker hält die Erddrehung auch ohne dies für unzweifelhaft und freut sich trotzdem über die experimentellen Beweise von unmittelbarer Anschaulichkeit. —

Der atomneutrale Zustand als Bezugswert. Für die Durchführung dieses Gedankens muß zunächst ein absolut gültiger und experimentell herstellbarer Neutralwert angegeben werden. Ein solcher wird in der modernen Physik dauernd benutzt, ohne daß er allerdings meines Wissens gegenüber der nur relativen Neutralität der Erdkugel genügend hervorgehoben wird. Absolut neutral in diesem Sinne ist jedes Atom, dessen Elektronenzahl in der Hülle gleich der Anzahl der überschüssigen positiven Ladungseinheiten des Kerns ist, und somit jeder Körper, welcher sich aus solchen neutralen Atomen zusammensetzt. Dabei ist diese Festlegung auch von unmittelbarer experimenteller Bedeutung, da der atomneutrale Zustand eines Körpers sich durch das Fehlen beschleunigender Kräfte im homogenen elektrischen Felde direkt nachweisen läßt. Unsere Frage lautet dann so: Wieviele Elektronen über oder unter dem atomneutralen Zustand besitzt ein gegebenes Oberflächenstück der Erdkugel?

Wie erhält man nun weiter diesen Bezugswert in experimentell verwendbarer Art? Die verlangte Atomneutralität ist gegeben durch den elektrischen Zustand im Innern jedes leitenden Körpers, ohne irgendwelche Rücksicht auf seinen elektrischen Außenzustand. Dieser Satz folgt aus unseren geltenden theoretischen Vorstellungen, soll aber in diesem prinzipiellen Zusammenhang lieber auf unmittelbare experimentelle Tatsachen zurückgeführt werden. Zunächst denkt man hierbei an die klassischen Versuche von Cavendish und Faraday über das Fehlen aller elektrischen Kräfte im Innern

1) Die Versuche von Benzenberg über die östliche Voreilung der fallenden Körper (ausgeführt in dem Hamburger Michaelis-Kirchturm 1803, veröffentl. Dortmund 1804) werden viel zu wenig gewürdigt; sie sind von derselben anschaulichen Beweiskraft und von größerer mathematischer Einfachheit wie der Foucaultsche Pendelversuch, und liegen dabei fast 50 Jahre vor Foucault.

eines Leiters, stößt aber auf die Schwierigkeit, daß es sich hier in der experimentellen Ausführung stets nur um Potentialdifferenzen gegen die Erde gehandelt hat, daß also zunächst nicht gesagt ist, ob die bewiesene Neutralität des Leiterinnern eigentlich Erdneutralität oder Atomneutralität ist. Ich habe es daher der Einfachheit wegen vorgezogen, diese Versuche in der Weise zu variieren, daß die obige Kennzeichnung der Atomneutralität als das Fehlen aller beschleunigenden Kräfte im elektrischen Felde unmittelbar anwendbar wird. Zu diesem Zwecke stellte ich ein Quadrantenelektrometer in ein isoliertes völlig geschlossenes Metallgefäß. Die Nadel war mit der Gefäßhülle verbunden, die beiden Quadrantenpaare waren durch eine kleine Batterie, welche sich ebenfalls in dem Gefäß befand und deren Mitte an die Gefäßhülle angeschlossen war, auf eine Potentialdifferenz von 40 Volt aufgeladen. Die Ablesung erfolgte durch eine enge, mit Metallnetz bedeckte Öffnung mittels Fernrohr und Skala. Wenn nun das Gefäß auf beliebige Potentiale gebracht wurde (bis 40000 Volt), so zeigte die Nadel nicht den geringsten Ausschlag, während $^1/_{4000}$ Volt noch bemerkbar gewesen wäre, einerlei, ob die Ladung gleichmäßig über die ganze Hülle verteilt war oder ob durch Annäherung geerdeter Leiter für unregelmäßige Ladungsverteilung gesorgt wurde. Hieraus folgt unmittelbar der obige Satz: Die Nadel zeigt keine Wanderung im elektrischen Felde, das Innere des leitenden Körpers ist also *atom*neutral.[1])

Das Prinzip der Methode. Die Methode beruht auf dem Vergleich des elektrischen Zustandes der Erdoberfläche mit dem atomneutralen Zustand des Erdinnern. Wir nehmen, um eine ganz bestimmte Vorstellung zu haben, ein kleines Stück der Erdrinde als aus Metall bestehend an. Wir denken uns jetzt ein quadratisches Stück P der Oberflächenschicht von etwa 1 m² Fläche und geringer Dicke, also eine Art Blechtafel, losgelöst. Die Loslösungsstelle vertiefen wir um einige

1) Der Versuch läßt sich natürlich sowohl durch Vergrößerung der Elektrometerempfindlichkeit wie durch Erhöhung des Aufladepotentials wesentlich verfeinern, mag aber hier genügen, zumal da die bisherigen Versuche, auf die sich unsere Kenntnis von der Beschränkung der elektrischen Ladung auf die Oberfläche stützt, in ihren ursprünglichen und in ihren jetzt üblichen Ausführungen durchweg wesentlich roher sind.

Zentimeter und erweitern sie außerdem nach allen Richtungen um einige Millimeter. Auf die Grundfläche G der Vertiefung stellen wir isolierende Stützen SS und legen die Blechtafel P darauf, derart, daß sie ganz in ihre ursprüngliche Lage kommt und also wieder einen Teil der Erdoberfläche bildet (Fig. 1). Wir nehmen jetzt eine zweite etwas größere Blechtafel P' mit einem Blechrand R, welche nach Belieben über P gestülpt werden kann, wie es die Figur zeigt, oder ganz entfernt werden kann. P kann über einen isolierten Hebel H, der sich in einem Schlitz des Blechrandes bewegt, mit der einen Klemme eines Galvanometers verbunden werden, dessen andere Klemme geerdet ist.

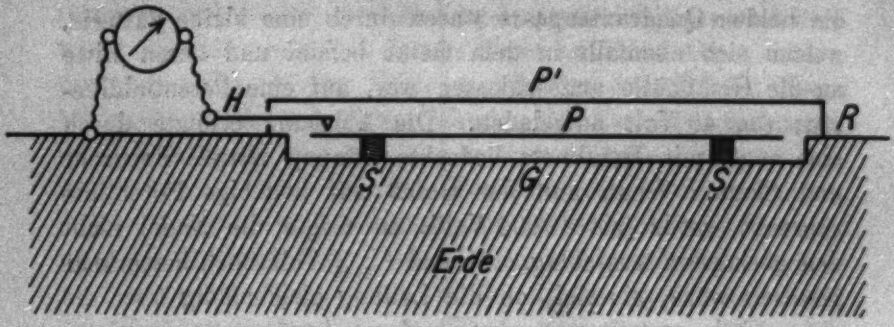


Fig. 1.

Das Versuchsschema ist folgendes:

1. P' ist entfernt; H ist heruntergeklappt und verbindet P mit Erde über das Galvanometer. P hat diejenige Ladung E, welche ihm gemäß seiner Lage als Teil der Erdoberfläche zukommt.

2. H wird hochgeklappt; P' wird übergestülpt; P' ist jetzt Erdoberfläche. P hat zunächst noch seine Ladung E, hat aber jetzt das Bestreben, diese Ladung abzugeben, da es im Erdinnern liegt.

3. H wird heruntergeklappt. P entlädt sich über das Galvanometer, bis es atomneutral geworden ist. Hierbei wird die ursprünglich auf P befindliche Ladung E durch den ballistischen Ausschlag des Galvanometers gemessen.

An Stelle dieses Schemas kann man auch den umgekehrten Weg einzuschlagen:

1. Das Endstadium der vorigen Reihe ist als Anfangsstadium gegeben. H wird hochgeklappt.

2. P' wird entfernt. P ist atomneutral, müßte aber seiner Lage nach, nämlich wieder als Teil der Erdoberfläche, eine entsprechende Ladung E haben.

3. H wird heruntergeklappt, P lädt sich über das Galvanometer bis zur Ladung E auf. Hierbei wird E durch den ballistischen Ausschlag des Galvanometers gemessen.

Die absolute Größe von E ist in beiden Fällen die gleiche, die Stromrichtung ist aber verschieden, entsprechend dem Gegensatz von Entladung und Wiederaufladung.

Die Ausführung der Methode. Die benutzte Anordnung entspricht mit geringfügigen Änderungen der Fig. 1. Eine mit Erde leitend verbundene Grundplatte G aus Zinkblech von 1 m² Fläche bildet die obere Belegung einer Tragbahre aus Holz. Über dieser Grundfläche steht die Platte P aus Zink von 90×90 cm Fläche und 3 mm Dicke auf versenkten 1 cm über G hervorragenden Bernsteinstützen SS. Über P kann P' aus dünnem Zinkblech von 96×96 cm Fläche und 10 cm Randhöhe gestülpt werden, so daß der Rand auf der Grundplatte G aufsteht. Von einem Schutzring, wie er sich aus der genauen Nachahmung der Fig. 1 ergeben würde, ist hier abgesehen, da der Abstand zwischen P und G sehr klein ist, und die überragenden Flächen von G als eine Art Schutzring dienen. P kann durch den mit Bernsteinhandgriff zu betätigenden Hebel H mit der einen Klemme eines Drehspulgalvanometers verbunden werden, dessen andere Klemme an die Grundplatte G angeschlossen ist. Die Galvanometerempfindlichkeit bei 315 cm Skalenabstand entspricht für 1 mm ballistischen Ausschlag 15×10^{-10} Coulomb. Es ist zu bemerken, daß 1 mm der Ableseskala infolge der abnorm starken Vergrößerung des benutzten Fernrohrs 2—3mal so groß aussieht, wie bei den gebräuchlichen Verhältnissen, wobei die betreffende Skalenstelle durch 3 Lampen so intensiv wie möglich beleuchtet wird; trotzdem beträgt die Genauigkeit nur etwa $^1/_2$ Skalenteil, da das Galvanometer aus äußeren Gründen nicht ganz erschütterungsfrei aufgestellt werden konnte. — Ein lichtelektrischer Einfluß auf das Zink wurde übrigens nicht beobachtet, da es sich um sehr alte Oberflächen handelte.

Da für die Erdoberfläche selbst zu geringe Ausschläge zu erwarten waren, so wurde die ganze Apparatur auf dem

flachen Dach des Chemischen Instituts der Technischen Hochschule aufgestellt. Die Apparatur stand auf 140 cm hohen Böcken, so daß sie die Abzugsröhren usw. überhöhte. Die Verbindung der Grundplatte G mit der Erdoberfläche wurde durch Anschluß an das netzartige Blitzableitersystem bewirkt. Das Galvanometer mußte auf dem Speicher des Instituts aufgebaut werden.

Die gemessenen Ausschläge variieren stark mit der Zeit, zwischen Null und 5 Skalenteilen. Als günstiges Beispiel sei eine Reihe angeführt, bei welcher die beiden obigen Schemata abwechselnd gebraucht sind. Entladung -3. Wiederaufladung $+3{,}5$; $+3{,}5$; $+3$. Entladung $-3{,}5$; $-3{,}5$; -4. Wiederaufladung $+3{,}5$; $+3$. Nimmt man als zeitliches Mittel 3,4, so gibt das 51×10^{-10} Coulomb auf 0,8 m², also 64×10^{-10} Coulomb/m² für die spezielle Lage von P in diesem speziellen Zeitpunkt. Das Vorzeichen der gemessenen Ladung ist negativ, d. h. das Quadratmeter hat einen Überschuß von 64×10^{-10} Coulomb : 16×10^{-20} Coulomb $= 4 \times 10^{10}$ Elektronen über den atomneutralen Zustand.

Der Ersatz des Galvanometers durch das Elektrometer. Die Galvanometermessung ist für die natürliche Erdoberfläche zu unempfindlich, wenn man sich auf leicht zu handhabende Galvanometertypen beschränken will. Experimentell einfacher ist es, die Potentialdifferenz[1]) von P gegen Erde im gewöhnlichen Sinne durch ein Einfadenelektrometer mittlerer Empfindlichkeit nach Überstülpung von P' zu bestimmen und daraus mit Hilfe der vorher festgestellten Kapazität von P in dieser Lage ($9{,}7 \cdot 10^{-10}$ Farad einschließlich Elektrometer) die Elektrizitätsmenge E zu berechnen. So wurden gleichzeitig mit den oben angeführten Galvanometerwerten alternierend die Elektrometerwerte aufgenommen bei einer Empfindlichkeit von 2,6 Skalenteilen/Volt. Es ergaben sich folgende Zahlen: 12; 18; 13; 16. 15; 15; 15. 15; 15. 13; 13. 13; 13. Das Gesamtmittel von 14,3 entspricht 5,5 Volt oder $5{,}5 \times 9{,}7 \cdot 10^{-10}$ Cou-

1) Keinesfalls ist die gemessene Potentialdifferenz das Erdpotential, welches nur aus der Gesamtladung der Erde und der Gesamtkapazität der Erde berechnet werden kann. P besitzt eben als Einzelkörper gegenüber einer Umgebung von gemeinsamem elektrischem Zustand eine ganz andere Kapazität wie als Teil der Erde.

lomb = 53×10^{-10} Coulomb gegenüber 51×10^{-10} Coulomb nach den Galvanometermessungen. Diese Abweichung liegt durchaus innerhalb der meist viel größeren Schwankungen.

Dagegen ist es *nicht* möglich[1]), auch die zweite Form der Galvanometermessung, die von dem atomneutralen Zustand von P ausgeht, durch eine Elektrometermessung zu ersetzen. In demselben Augenblick, in welchem P' abgehoben wird, beginnt nämlich das Erdfeld auf P influenzierend zu wirken. Hierdurch wird E entsprechend der Formel $4\pi\sigma = -\frac{dV}{dh}$ auf der oberen Fläche von P gebunden und $-E$ abgestoßen („$-$“ nur im Gegensatz zu der gebundenen Ladung). Das $-E$ kann aus dem vom Elektrometer angezeigten Potential und der auch für diese Bedingungen bestimmten Kapazität von P berechnet werden, ist hier aber lediglich durch die Wirkung des gegebenen Erdfeldes bedingt, d. h. diese Messung ist im Prinzip keine direkte Bestimmung von σ, sondern von $\frac{dV}{dh}$, wie sie auch von den Herren Wilson und Lutz aufgefaßt und verwertet wird.

1) Ich hatte anfangs angenommen, daß auch dieser Versuch das ursprüngliche Vorhandensein einer Ladung E auf P unmittelbar beweise, indem das atomneutral gewordene P unter diesen Bedingungen gegenüber seiner unveränderten Umgebung sich genau so verhielte, als ob es die Ladung $-E$ trüge („$-$“ nur im Gegensatz zum ursprünglichen E). Ich bin aber durch die unten angeführten Arbeiten Hrn. C. T. R. Wilsons zu der oben weiter entwickelten Auffassung geführt worden. Diese Arbeiten beziehen sich in erster Linie auf den vertikalen Leitungsstrom, weswegen sie mir auch erst nach Abschluß meiner Versuche bekannt geworden sind, enthalten aber daneben eine Methode zur Bestimmung von $\frac{dV}{dh}$ nach dem im obigen Text behandelten Schema, wobei die besondere Art der Messung in sehr eleganter Form dem Hauptthema der Arbeiten angepaßt ist. Vgl. C. T. R. Wilson, On a Portable Gold-leaf Electrometer for Low or High Potentials, and its application to Measurements in Atmospheric Electricity; und On the Measurement of the Earth-Air Current and on the Origin of Atmospheric Electricity. Proceed. of the Cambridge Philosoph. Soc. Vol. XIII. S. 184 bez. 363. 1905/06. On the Measurement of the Atmospheric Electric Potential Gradient and the Earth-air Current. Proceed. of the Roy. Soc. A. Vol. 80. S. 537. 1908. — Ferner als Anwendungsbeispiel: C. W. Lutz, Messung des vertikalen Leitungsstromes Luft-Erde im Jahre 1909. Sitzber. d. Akad. d. Wiss. zu München, Math. Phys. Cl. 1911. S. 329.

Das prinzipielle Verhältnis zwischen Oberflächendichte und Erdfeld. Der Übersichtlichkeit wegen seien hier noch einmal die verschiedenen behandelten Fälle zusammengestellt:

1. Die ursprüngliche Ladung fließt durch das Galvanometer ab, wenn P ins Erdinnere verlegt wird.

2. Die ursprüngliche Ladung fließt durch das Galvanometer wieder zu, wenn P wieder ein Teil der Erdoberfläche geworden ist.

3. Die ursprüngliche Ladung ruft eine Potentialdifferenz gegen Erde hervor, wenn P in das Erdinnere verlegt wird, und ist aus dieser mit Hilfe der Kapazität von P zu berechnen.

4. Das gegebene Feld der Erde, welches in der Nachbarschaft von P ungeändert erhalten bleibt, wirkt influenzierend auf das atomneutral gewordene P ein, wenn P wieder ein Teil der Erdoberfläche geworden ist. Die zur Messung gelangende abgestoßene Elektrizitätsmenge ist hierbei nur ein Maß für die Wirkung des Erdfeldes.

Nr. 4 scheidet für unsere Betrachtungen völlig aus. Nr. 2 ist beweiskräftig bezüglich der ursprünglichen Ladung von P, indem der frühere Zustand gänzlich wieder hergestellt wird, verliert aber dadurch etwas an unmittelbarer Klarheit, als auch hier das Erdfeld die treibende Ursache ist. Nr. 1 und 3 sind beide einwandfrei, da das Erdfeld ganz ausgeschaltet ist, doch verdient Nr. 1 den Vorzug, da der Vorgang in diesem Falle so einfach und anschaulich ist, daß er keine andere Deutungsmöglichkeit zuläßt wie das ursprüngliche Vorhandensein einer Ladung auf dem betreffenden Oberflächenstück der Erde.

Dabei ist logisch die Oberflächenladung der Erde im ganzen als die primäre Ursache, das Erdfeld als die Wirkung anzusehen. Die Hervorrufung der Erdladung durch die bloße Influenzwirkung eines schon vorhandenen fremden Feldes, wie sie z. B. von positiven Wolken oder Himmelskörpern ausgehen würde, ist deshalb ausgeschlossen, weil dann die Erdoberfläche gerade soviel positive wie negative Elektrizität zeigen müßte. Dagegen muß beachtet werden, daß derartige fremde Ladungen die Verteilung der negativen Oberflächenladung auf der Erde wesentlich beeinflussen können. Das heißt also im ganzen:

Die negative Gesamtladung der Erde, nämlich ein bestimmter Elektronenüberschuß über den atomneutralen Zustand, ist primär vorhanden; die tatsächlich beobachtete Differenz gegen die hierdurch gegebene Durchschnittsdichte wird dagegen durch fremde Ladungen bedingt.

Einige Messungsergebnisse. Letzten Endes gesucht ist die Elektrizitätsdichte auf dem Erdboden selbst, während die Apparatur meist auf 140 cm hohen Böcken stand. Durch alternierenden Vergleich wurde festgestellt, daß sich die Werte für 145 cm Gesamthöhe zu den Werten für 0 cm Höhe (bei etwas eingegrabener Tragbahre) verhalten wie 2,4 zu 1 und entsprechend umgerechnet werden müssen. Als höchster beobachteter Wert auf ebener Erde in mäßig freiem Gelände ergab sich nunmehr 15×10^{-10} Coulomb/m^2, wobei es sich aber nur um Messungen innerhalb weniger Tage handelte. Dies gibt für je 1 m^2 rund die Zahl von 1×10^{10} Elektronen über den atomneutralen Zustand. Die zeitlichen Schwankungen waren beträchtlich, wie dies ja auch vom Potentialgefälle bekannt ist. In einem Falle sank die Dichte beim Einsetzen eines leichten Regens von 14×10^{-10} Coulomb/m^2 in wenigen Minuten auf Null. Die räumlichen Unterschiede entsprachen der Erwartung. Es wurden als Maximalwerte, gemessen in 10^{-10} Coulomb/m^2, gefunden: auf dem Institutsdach 125, auf ebener Erde 15, 5 m vom Hochschulgebäude entfernt 1,5, im Zimmer Spuren, wobei diese Werte jedoch wegen der nicht berücksichtigten zeitlichen Schwankungen nur die Bedeutung von Größenordnungen haben.

Zusammenfassung.

1. Die Frage nach der elektrischen Oberflächendichte der Erde wird durch die Beziehung auf den atomneutralen Zustand präzisiert. Letzterer wird verwirklicht als der elektrische Zustand im Innern jedes geschlossenen Leitersystems, unabhängig von der Elektrizitätsverteilung auf der Oberfläche.

2. Es wird eine Methode zur Bestimmung der Elektrizitätsladung auf einem gegebenen Oberflächenstück der Erde angegeben, indem man dieses Oberflächenstück zeitweise durch Überdeckung mit einer neuen Oberflächenschicht zu einem Teil des Erdinnern macht. Die hierbei eintretende Entladung

dieses ursprünglichen Oberflächenstücks bezüglich seine Wiederaufladung nach Entfernung der übergestülpten Hülle wird durch ein Galvanometer gemessen.

3. Um diese etwas unempfindliche Methode auch für das freie Gelände brauchbar zu machen, kann die Galvanometermessung, nach Überdeckung mit der neuen Oberflächenschicht, durch die Potentialmessung mittels Elektrometer unter Benutzung der Kapazität des Systems ersetzt werden, wobei beide Methoden zu den gleichen Ergebnissen führen. Dagegen bedeutet die Potentialdifferenz, welche das atomneutral gewordene Flächenstück gegenüber der Umgebung nach Entfernung der übergestülpten Hülle zeigt, lediglich eine Wirkung des influenzierenden Erdfeldes, so daß man auf diesem Wege — prinzipiell betrachtet — nicht eine direkte Bestimmung der ursprünglichen Oberflächendichte, sondern des in der Umgebung konstant gebliebenen Erdfeldes erhält.

4. Nach diesen Methoden werden nach verschiedenen Bedingungen die Oberflächendichten festgestellt, d. h. es kann angegeben werden, wie groß der Überschuß an negativen Elektronen über den atomneutralen Zustand für das betreffende Oberflächenstück der Erde ist; hierbei wird als zufällig höchster Wert für 1 m^2 der Erdoberfläche die runde Zahl von 1×10^{10} Elektronen gefunden.

5. Die negative Gesamtladung der Erde, wie sie sich nach der entwickelten Meßmethode m^2 für m^2 ergibt, muß als das Primäre angesehen werden, wodurch das durchschnittliche Erdfeld hervorgerufen wird. Die Abweichungen von der so gegebenen Durchschnittsdichte werden dagegen durch die influenzierende Wirkung fremder Ladungen bedingt, wie sie als Raumladungen der Atmosphäre beobachtet werden und außerdem als Ladungen von Himmelskörpern denkbar sind.

Danzig, im Juni 1924.

(Eingegangen 10. Juli 1924.)

2. *Über eine neue Erscheinung am Diamagnetismus der Gase;*

von A. Glaser.

(Aus einer Münchener Dissertation.)

I. Die Methode.

Der Panmagnetismus, d. h. die Tatsache, daß der gesamten Materie magnetische Eigenschaften innewohnen, wurde von Faraday in der ersten Hälfte des vorigen Jahrhunderts entdeckt an der ponderomotorischen Wirkung des magnetischen Feldes auf die Materie. Man hat zwar seitdem wohl alle Wirkungen des magnetischen Feldes zur Untersuchung der magnetischen Eigenschaften der Materie zu benutzen versucht, doch hielten sich die bei Untersuchung schwach magnetischer Körper erzielten Erfolge hinsichtlich der Empfindlichkeit der Methoden und der Genauigkeit der Resultate in recht mäßigen Grenzen. Besonders die Messungen an Gasen, die naturgemäß die schwächstmagnetischen Körper darstellen, lagen gänzlich im Argen, war doch für die meisten kaum das Vorzeichen, geschweige denn der Zahlenwert der Suszeptibilität sichergestellt. Ein klares Bild dieser Verhältnisse liefern die Seiten 1241—1246 der vierten Auflage (1912) der Landolt-Börnsteinschen physikalisch-chemischen Tabellen. Erst in neuester Zeit haben Take Soné[1]) und Wills und Hector[2]) unter Ausnutzung der ponderomotorischen Feldwirkung Methoden zur Bestimmung der Suszeptibilität der Gase ausgebildet, die innerhalb der bei der Schwierigkeit solcher Messungen zu erwartenden Grenzen übereinstimmende Werte lieferten.

Es ist durchaus kein Zufall, daß gerade die ponderomotorischen Feldwirkungen sowohl bei der Entdeckung des Panmagnetismus überhaupt, wie auch bei der exakten Messung

1) Také Soné, Phil. Mag. (69) **39**. S. 305. 1920.

2) A. P. Wills u. G. Hector, Phys. Rev. **21**. S. 475. 1923; **23**. S. 209. 1924.

der kleinsten Suszeptibilitäten die entscheidende Rolle spielten. Es ist dies vielmehr wohl begründet in der unmittelbaren Zugänglichkeit derselben für die Messung und in der relativen Größe der in Erscheinung tretenden Effekte.

Es lag daher nahe, daß auch bei der vorliegenden Arbeit, die in ihrem ersten Teile die Ausbildung einer möglichst empfindlichen Methode zur Messung der Suszeptibilitäten von Gasen zur Aufgabe hatte, auf die *pondoromotorischen Feldwirkungen* zurückgegriffen wurde.

In ihren Grundzügen geht die Methode zurück auf Faraday[1]), der bekanntlich Stäbchen verschiedener Stoffe in ihrem Schwerpunkt an einem Faden zwischen den Polen eines kräftigen Elektromagneten aufhing und aus Größe und Richtung der Drehung des Stäbchens im Felde Vorzeichen und Größe der Suszeptibilität bestimmte, letztere wenigstens soweit, daß er die Reihenfolge der einzelnen untersuchten Stoffe nach der Größe der Suszeptibilität angeben konnte. Bequerel[2]) hat dann diese Versuche mit verbesserten Mitteln fortgeführt, indem er den Retorsionswinkel des Stäbchens aus seiner Lage im Felde in die ursprüngliche, die es ohne Feld innehatte, maß. Später gingen Rowland und Jaques[3]) zu absoluten Messungen über, und bestimmten aus der Schwingungsdauer des Stäbchens die Suszeptibilität seines Materials. Diese Versuche an festen Körpern wurden von Schuhmeister[4]) fortgesetzt und von ihm auch auf Flüssigkeiten, die er in Hohlstäbchen einfüllte, ausgedehnt.

Zur Untersuchung von Gasen nun wurde diese Methode als *Differentialmethode* ausgebildet. In einem Felde von der Stärke $\mathfrak{H}$ mit der Inhomogenität $\partial \mathfrak{H}/\partial s$ ist ein Stäbchen von der Suszeptibilität k_0 an einem Faden im Schwerpunkt aufgehängt. Das Stäbchen sei umgeben von einem Gase von der Suszeptibilität k_r. Das Moment der am Stäbchen angreifenden Kräfte ist dann:

$$(1) \qquad \mathfrak{M} = (k_0 - k_r) \int_v [\tfrac{1}{2} \operatorname{grad} H^2, \mathfrak{r}]\, dv = (k_0 - k_r)\, \mathfrak{A}.$$

1) M. Faraday, Exp. Res. Ser. 20, 1845; Ser. 25, 1850.

2) E. Bequerel, Ann. de Chim. et Phys. (3) 28. S. 283. 1850; 32. S. 68. 1851; 44. S. 209. 1855.

3) H. A. Rowland u. W. W. Jaques, Amer. Journ. of Sc. 18. S. 360. 1879.

4) J. Schuhmeister, Wiener Ber. 83. S. 45. 1881.

r ist dabei der Abstand des Volumenelementes dv von der Drehachse, $\frac{1}{2}$ grad H^2 ein Vektor, dessen Komponenten

$$H\frac{\partial H}{\partial i}\,(i = x, y, z)$$

Produkte aus Stärke und Inhomogenität des Feldes sind. Dabei ist k_0 und k_γ von diesen beiden letzteren Größen unabhängig vorausgesetzt. Gleichviel ob man Drehwinkel, Retorsionswinkel oder Schwingungsdauer des Stäbchens zur absoluten Messung der Suszeptibilität des Mediums benützen will, immer geht $\mathfrak{M}$ in die betreffende Formel ein. Es wird also Stärke und Inhomogenität in einem verhältnismäßig großen Bereich des Feldes bekannt sein müssen, etwa aus einer von Punkt zu Punkt fortschreitenden topographischen Ausmessung desselben. Es muß aber von vornherein als unmöglich angesehen werden, eine solche mit einer Genauigkeit durchzuführen, die der von der Methode zu fordernden Empfindlichkeit entspräche. Damit muß aber der Gedanke einer *absoluten Messung* von vornherein verlassen werden, wie es überhaupt als unzweckmäßig erscheint, mit allen Methoden, die eine Kenntnis des Feldes in einem ausgedehnten Bereiche fordern, Absolutmessungen an Gasen vorzunehmen.[1]) Für Absolutmessungen bleibt dann nur die Steighöhenmethode übrig, welche die Kenntnis des Feldes lediglich in einem einzigen Punkte erfordert. Solche Messungen sind jüngst von Wills und Hector (a. a. O.) veröffentlicht worden. Mit ihrer Hilfe kann man die Suszeptibilität eines stark magnetischen Gases, etwa O_2, zu deren genauer Bestimmung die Empfindlichkeit dieser Methode völlig ausreicht, messen und so einen Vergleichswert für die relative Messung an einem schwach magnetischen Gase mit einer empfindlicheren Methode erhalten. Aus obigem geht hervor, daß auch relative Methoden nur dann in Frage kommen, wenn bei allen Messungen immer die *gleichen Stellen des Feldes* in Frage kommen. Damit scheidet aber in unserem Falle die Methode der Ablenkung ohne weiteres aus, da sie gerade auf einer Lageveränderung des Stäbchens be-

1) Auch bei Messungen an festen Körpern und Flüssigkeiten dürfte dieser Gesichtspunkt wesentlich sein. Auf keinen Fall kann Messungen, bei denen die Kenntnis des Feldes lediglich auf einigen wenigen Bestimmungen der Feldstärke und der Anwendung einer umfangreichen Formel beruht, hinreichende Genauigkeit zugebilligt werden.

ruht. Auch die Methode der Schwingungsdauer ist somit nicht zu gebrauchen, da die Dämpfung des Stäbchens in jedem Gase eine andere ist, so daß es unmöglich ist, bei Versuchen in verschiedenen Gasen das Stäbchen bei einer oder gar bei mehreren aufeinander folgenden Schwingungen genau den gleichen Feldbereich durchlaufen zu lassen. Es bleibt somit nur die *Methode der Retorsion* übrig, welche, da das Stäbchen immer in die gleiche Lage retordiert und der Retorsionswinkel gemessen wird, der obigen Forderung entspricht. Abgesehen davon ist sie auch empfindlicher als die beiden anderen Möglichkeiten.

Der Retorsionswinkel α_r, für ein beliebiges Medium, bildet nun ein Maß für das am Stäbchen angreifende Moment

$$\mathfrak{M} = -\alpha_r \mathfrak{B}\,, \tag{2}$$

wo $\mathfrak{B}$ das Torsionsmoment des Aufhängefadens für 1° Drehung sei. Aus (1) und (2) erhält man dann

$$\alpha_r = (k_0 - k_r)\frac{\mathfrak{A}}{\mathfrak{B}}\,. \tag{3}$$

Diesen Winkel α_r wollen wir den absoluten Retorsionswinkel nennen. Er mißt die Drehung des Torsionskopfes, welche notwendig ist, um das Stäbchen nach Einschaltung des Feldes in die Lage zurück zu drehen, die es vor Einschaltung desselben innehatte. Für ihn kommen neben den Eigenschaften des Mediums auch die des Stäbchens in Frage. Kennt man die Suszeptibilität k_1 eines Vergleichsglases und den derselben entsprechenden Retorsionswinkel α_1, ferner den Retorsionswinkel α_0 für Vakuum, wo $k_r = 0$ ist und den Retorsionswinkel α_2 für das zu untersuchende Gas, so ergibt sich für dessen Suszeptibilität

$$k_2 = k_1 \frac{\alpha_1 - \alpha_0}{\alpha_2 - \alpha_0}\,. \tag{4}$$

Die Empfindlichkeit der Methode hängt einerseits ab von der *Größe des relativen Retorsionswinkels* $\Delta\alpha_r = \alpha_r' - \alpha_r$, welcher einer Änderung des Suszeptibilität des Mediums $\Delta k_r = k_r' - k_r$ entspricht. Er berechnet sich aus

$$\begin{cases} (k_0 - k_r)\ \mathfrak{A} = -\mathfrak{B}\,\alpha_r \\ (k_0 - k_r')\ \mathfrak{A} = -\mathfrak{B}\,\alpha_r' \end{cases} \tag{5}$$

zu

$$\Delta\alpha_r = (k_r - k_r')\frac{\mathfrak{A}}{\mathfrak{B}} = \Delta k_r \frac{\mathfrak{A}}{\mathfrak{B}}\,.$$

Soll für ein gegebenes Δk_r unser $\Delta \alpha_r$ möglichst groß werden, so muß $\mathfrak{A}$ möglichst groß werden, $\mathfrak{B}$ dagegen möglichst klein. Der Vergrößerung von $\mathfrak{A}$ nun, d. h. der Erreichung möglichst großer Werte für Stärke und Inhomogenität des Feldes und für den Sinus des momentbildenden Winkels war durch die geringe Leistungsfähigkeit des verwendeten du Boisschen Halbringelektromagneten eine Grenze gesetzt. Infolge seiner großen Betriebswärme durfte dem Magneten für Dauerbetrieb nur eine Höchstbelastung von 8 Amp. zugemutet werden. Dabei war ein Polabstand von etwa 36 mm notwendig, welcher bedingt war einerseits durch die Länge des Stäbchens, welches frei zwischen den Polen schwingen sollte, andererseits dadurch, daß zwischen dem Rohr, in welchem das Stäbchen hängt, und den Polspitzen ein hinreichend großer Zwischenraum (etwa 8 mm) vorhanden sein muß, da sonst bei geringen Drucken infolge lokaler Erwärmung der Gefäßwand ein Radiometereffekt auftritt, der den Retorsionswinkel für Vakuum beträchtlich fälschen kann. So ist für die Stärke des Feldes eine unüberschreitbare Grenze gegeben. Dagegen kann man seine Inhomogenität durch Anwendung von Kegelstutzpolen sehr groß machen. Auch der Sinus des momentbildenden Winkels kann durch Wahl einer geeigneten Lage des Stäbchens, nämlich unter 45° zur Polverbindungslinie, nahe an dem Wert 1 gebracht werden. Auch dadurch, daß das Volumen des Stäbchens durch geeignete Wahl von Länge und Dicke möglichst groß gemacht wird, kann man $\mathfrak{A}$ noch vergrößern. Selbstverständlich hat eine Verlängerung nur insofern Sinn, als ein hinreichend starkes Feld vorhanden ist. Dagegen haben wir die Möglichkeit, $\mathfrak{B}$ durch Anwendung sehr dünner Quarzfäden so klein zu machen als es die Zerreißfestigkeit des Quarzes nur irgend erlaubt. Mit Rücksicht auf die Dünne des Quarzfadens erscheint es dann zweckmäßig, das Stäbchen trotz großen Volumens möglichst leicht zu wählen, das heißt sein spezifisches Gewicht soll möglichst klein sein. Auch seine Suszeptibilität muß man möglichst klein wählen, damit nicht durch zu große Retorsionswinkel der ohnehin auf Zug stark beanspruchte Faden gefährdet wird.

Andererseits ist die Methode um so empfindlicher, je größer der *relative Drehwinkel* des Stäbchens $\Delta \beta_r = \beta_r' - \beta_r$ ist, welcher die der Suszeptibilitätsänderung Δk_r des Mediums

entsprechende Drehung des Stäbchens aus seiner durch β_r gegebenen Ruhelage in eine durch β_r' gegebene Lage darstellt. Denn es würde gar nichts nützen, wenn für ein sehr kleines Δk_r zwar $\Delta \alpha_r$ verhältnismäßig groß wäre, $\Delta \beta_r$ aber so klein, daß es sich der Beobachtung entzöge, welche ja erst der Anlaß zur Retorsion und damit zur Bestimmung von $\Delta \alpha_r$ ist.

Es handelt sich somit darum, daß *die* Drehung des Stäbchens $\Delta \beta_r$ aus seiner Ruhelage, welche durch die kleinste, am Teilkreise noch ablesbare Retorsion aufgehoben wird, groß genug ist, um sicher erkannt zu werden. Die Versuche haben nun gezeigt, daß sich dies nur mit einem Stäbchen mit Sicherheit immer erreichen läßt, das paramagnetisch ist, und zwar so stark, daß sein Paramagnetismus denjenigen eines paramagnetischen Gases, welches das Stäbchen eventuell umgibt, überwiegt. Der Grund hierfür liegt in der Inhomogenität des Feldes, die wir einem großen $\Delta \alpha_r$ zuliebe möglichst groß wählen mußten. Durch eine etwas umständliche Vorzeichenbetrachtung läßt sich nämlich zeigen, daß die Inhomogenität des Feldes bei überwiegend paramagnetischem Stäbchen vergrößernd auf $\Delta \beta_r$ wirkt, bei überwiegend diamagnetischem aber verkleinernd.

Man wird also das Stäbchen möglichst paramagnetisch machen. Da nun aber die paramagnetische Suszeptibilität nach dem Curieschen Gesetz

$$k = \frac{C}{T} \tag{7}$$

von der *Temperatur* abhängt, ist es notwendig, entsprechend der angestrebten Empfindlichkeit der Methode das Stäbchen und das es umgebende Medium sorgfältig auf konstanter Temperatur zu halten und deren Konstanz mit empfindlichen Mitteln zu kontrollieren. Die Änderung der Suszeptibilität infolge einer Temperaturänderung berechnet sich aus (7)

$$D_{k_r} = k_r T_0 \left(\frac{T_0}{T} - 1\right), \tag{8}$$

wo T die absolute Temperatur bedeutet. Eine Änderung der Temperatur von 15 auf 16° ergäbe, wenn wir das Stäbchen etwa so paramagnetisch wie Luft annehmen,

$$k_{\text{Luft}} = 0{,}0308 \cdot 10^{-6},$$

eine Änderung der Suszeptibilität des Stäbchens um

$$D^{1°}_{k_r} = 0{,}0308 \cdot 10^{-6}\left(\frac{288}{289} - 1\right)$$
$$= -\,0{,}000123 \cdot 10^{-6}.$$

Die Suszeptibilität des Wasserstoffs ist nach Wills und Hector (a. a. O.)

$$k_{H_2} = -\,0{,}00017 \cdot 10^{-6},$$

also fast so groß wie die Suszeptibilitätsänderung des Stäbchens pro 1° Temperaturänderung. Will man Bruchteile der Suszeptibilität von Wasserstoff noch messen, so dürfen Schwankungen der Temperatur von höchstens einigen Hundertel Graden vorkommen. Für Kontrolle der Temperatur wird demzufolge ein Konstantan-Kupfer-Thermoelement mit empfindlichem Spiegelgalvanometer ausreichen. Denn die thermoelektrische Kraft eines solchen Thermoelements pro $\pm {}^1/_{100}{}^0$ Temperaturänderung an einer Lötstelle beträgt $\pm 4{,}4 \cdot 10^{-7}$ Volt. Das ergibt bei einem Galvanometer von 50 Ohm Widerstand $\pm 8{,}8 \cdot 10^{-9}$ Amp. Stromänderung.

Die Anwendung von Gleichung (4) setzt voraus, daß während der ganzen Dauer eines Versuches $\mathfrak{A}$, d. h. *Stärke und Inhomogenität des Feldes konstant bleiben*, und daß sie für jeden neuen Versuch reproduziert werden können. Die Konstanthaltung während eines Versuches kann durch Kontrolle der Konstanz des Betriebsstromes und des Feldes selbst geschehen. Wie genau die Konstanthaltung des Stromes sein muß, hängt davon ab, an welcher Stelle der Magnetisierungskurve des Magneteisens man sich befindet. Bei hohen Stromstärken wird sie weniger genau sein müssen als bei niedrigen. Da, wie aus den Messungen hervorgeht, nur Felder von etwa 5000 Gauss maximal erzielt wurden, Sättigung also bei weitem nicht erreicht war, wird damit zu rechnen sein, daß der Strom sehr genau konstant gehalten werden muß. Bei 8 Amp. konnte er, und wie die Versuche gezeigt haben, mußte er auf etwa 0,1 Proz. genau konstant gehalten werden, bei 0,3 Amp. auf etwa 0,5 Proz. Zu beachten ist hierbei aber, daß von konstanten Verhältnissen nur dann die Rede sein kann, wenn der Magnet sich in betriebswarmem Zustand befindet und das Temperaturgleichgewicht sich in allen seinen Teilen eingestellt hat, was erst nach mehreren Stunden der Fall ist, ferner wenn er keinen remanenten Magnetismus von eventuell früher erfolgten stär-

keren Magnetisierungen besitzt. Letzteres kann sich unter Umständen in einem tagelangen Sinken der Feldstärke um kleine Beträge äußern. Auch bei der Reproduzierung der Felder macht sich remanenter Magnetismus sehr störend bemerkbar, so daß es notwendig ist, ihn stets vor Einschaltung des Magneten auf ein Minimum herabzudrücken. Aber selbst wenn der Strom aufs Sorgfältigste konstant gehalten wird und der Magnet schon so lange in Betrieb ist, daß stationäre Zustände eingetreten sein müssen, treten zuweilen sprunghafte Änderungen der Feldstärke um kleine Beträge auf, deren Ursprung unaufgeklärt ist. Um diese sowie den Eintritt stationärer Verhältnisse mit Sicherheit feststellen zu können, ist neben der Kontrolle der Stromkonstanz auch eine genaue Kontrolle der Feldkonstanz selbst notwendig. Für diese reicht die Feldempfindlichkeit einer Wismutspirale trotz ihrer großen Temperaturempfindlichkeit noch aus. Eine Wismutspirale ändert bekanntlich ihren Widerstand pro 1000 Gauss um rund 5 Proz. Das sind bei etwa 10 Ohm Widerstand der Spirale 0,5 Ohm pro 1000 Gauss. Hat man im zweiten Brückenzweige einen Rheostaten mit 10 Ohm und eine Betriebsspannung für die Brückenanordnung von 2 Volt, so fließt in der Brücke, wenn sie für $H = 0$ stromlos war, pro ± 1000 Gauss ein Strom von $\pm 1{,}25 \cdot 10^{-4}$ Amp., wenn das Spiegelgalvanometer in der Brücke 200 Ohm Widerstand hat. Die Temperaturempfindlichkeit der Wismutspirale ist bei 5000 Gauss ungefähr 0,003 Ohm pro 1° und wird für schwächere Felder bedeutend kleiner. Wir haben oben gezeigt, daß die Temperatur von Stäbchen und Gas nur um einige Hundertel Grade schwanken darf. Da die Spirale naturgemäß in der Nähe des Stäbchens angebracht sein muß, kann ihre Temperatur ebenfalls in diesen Grenzen konstant gehalten werden. Nehmen wir $\pm 2{,}5/100°$ Temperaturschwankung, so gibt das für die in Betracht kommenden Felder von maximal 5000 Gauss $\pm 0{,}000075$ Ohm Widerstandsschwankung, welche unter den obigen Annahmen eine Stromschwankung von $\pm 1{,}9 \cdot 10^{-8}$ Amp. ergibt. Man wird also die Brückenanordnung so empfindlich machen können, daß man, ohne durch die Temperaturschwankungen gestört zu werden, das Feld auf etwa ± 1 Gauss konstant halten kann, was einer Brückenstromschwankung von $\pm 1{,}25 \cdot 10^{-7}$ Amp. entspricht. Bei Feldern von 5000 Gauss

und darüber kann man also die Konstanz des Feldes leicht auf 0,1 Proz. genau kontrollieren. Wie aus der im 3. Abschnitt mitgeteilten Magnetisierungskurve des Magneteisens hervorgeht, entspricht einer Feldänderung um ein Gauss eine Stromänderung von einigen Milliamp., so daß, nach dem oben Gesagten, die Feststellung der Konstanz von Feld und Strom sich in ungefähr den gleichen Grenzen hält.

Die Genauigkeit, mit welcher der *Druck* des das Stäbchen umgebenden Gases bestimmt werden muß, richtet sich nach der Empfindlichkeit der Methode. Wenn angestrebt werden soll, daß z. B. an Wasserstoff noch bei $^1/_{10}$—$^1/_{100}$ Atm. gemessen werden soll, so reicht ein Barometer mit Millimeterteilung, in welcher sich die Zehntelmillimeter noch schätzen lassen, gerade aus. Für Sauerstoff, bei welchem man dann noch bei viel tieferen Drucken messen könnte, ist dies allerdings etwas knapp.

Entsprechend der hohen angestrebten Empfindlichkeit der Methode muß auf *größte Reinheit des Gase* gesehen werden, insbesondere von Verunreinigungen, die hohe Suszeptibilität haben, also von Sauerstoff und Stickoxyd. Soll z. B. an Wasserstoff noch der Einfluß von $^1/_{10}$—$^1/_{100}$ Atm. meßbar sein, so heißt das, daß Änderungen der Suszeptibilität von $1{,}6 \cdot 10^{-11}$ bis $1{,}6 \cdot 10^{-12}$ noch meßbar sein sollen. Dann sind ceteris paribus Sauerstoffdrucke von 10^{-4}—10^{-5} Atm. noch der Messung zugänglich, d. h. wenn Wasserstoff bei 1 Atm. nur $^1/_{100}$ bis $^1/_{1000}$ Proz. Sauerstoff beigemengt hat, so fälscht dies das Resultat schon merklich.

II. Die Versuchsanordnung.

Die in Abschnitt I gewonnenen Grundsätze für die Ausführung unserer Methode haben nach langwierigen Versuchen, die die Ermittelung der optimalen Empfindlichkeit zum Ziele hatten, zu einer Versuchsanordnung geführt, die nun beschrieben werden soll.

Das von einem Wassermantel umgebene Versuchsrohr, in welchem das Stäbchen hing, zeigt Figg. 1 und 2. An dem mit Hilfe eine Griffes drehbarem oberen Schliffdeckel hing, genau zentriert, an einem Quarzfaden von 2—5 μ Dicke ein dünner vertikaler Glasstab, der oben, möglichst weit außerhalb des Feldes einen Spiegel trug, unten das Stäbchen. Dieses

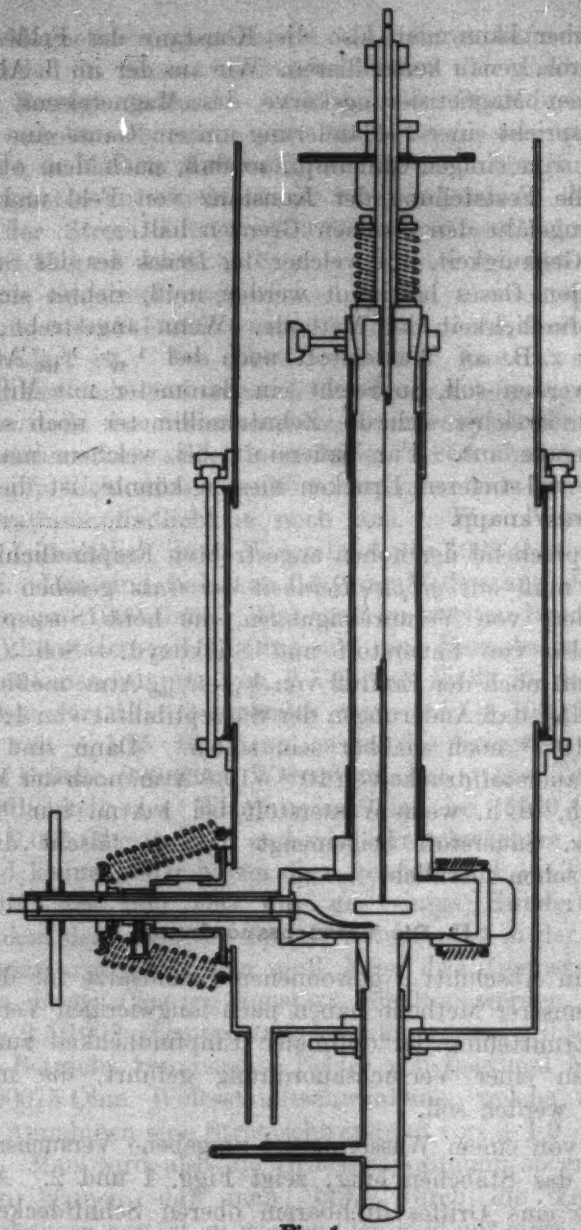


Fig. 1.

bestand aus einem Stück diamagnetischen Bleiglases von etwa 26 mm Länge, welches durch Aufschmelzen von dünnen Fäden

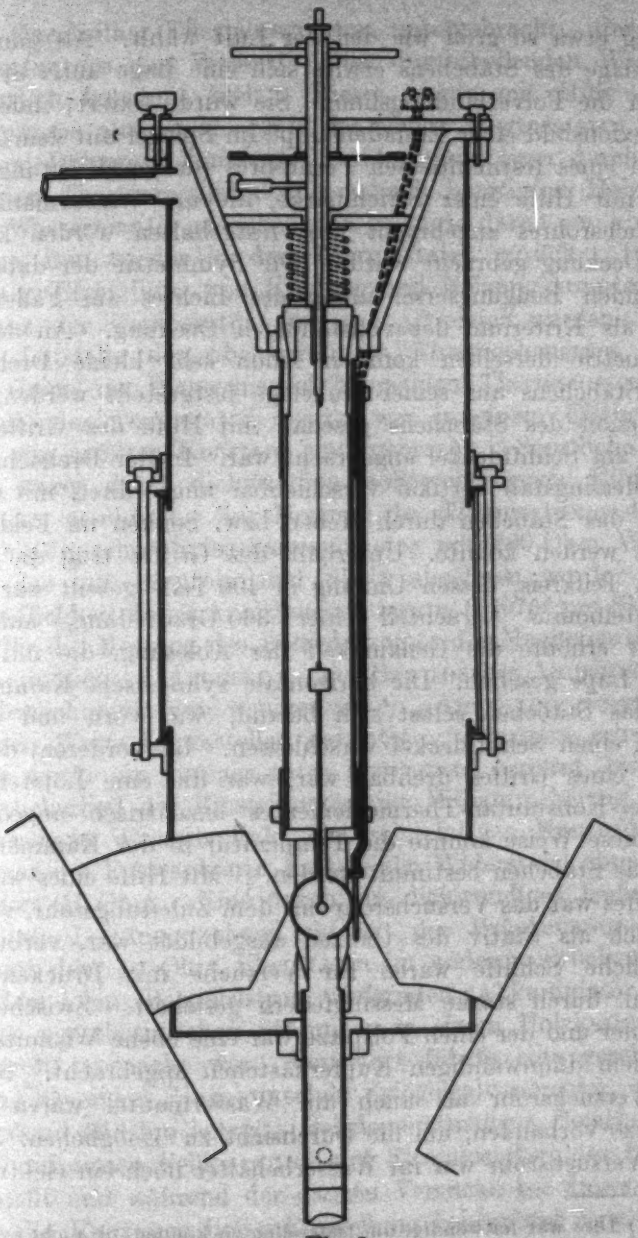


Fig. 2.

eines paramagnetischen Kobaltglases den nötigen Paramagnetismus erhielt, welchen man, wie die Versuche ergaben, zweck-

mäßig etwa so groß wie den der Luft wählt. Als günstigste Ruhelage des Stäbchens erwies sich eine Lage unter etwa 45° gegen die Polverbindungslinie. Sie wurde fixiert, indem das Reflexionsbild einer Einfadenlampe im Spiegel mit dem Fadenstrich eines festmontierten Fernrohres (dessen Richtung überdies mit Hilfe einer Strichmarke, die am Wassermantel des Versuchsrohres angebracht war, festgehalten werden konnte) zur Deckung gebracht wurde. Die Symmetrie der dabei auftretenden Beugungserscheinung des Lichtes am Fadenstrich galt als Kriterium der vollständigen Deckung. An der Unsymmetrie derselben konnten schon sehr kleine Drehungen des Stäbchens aus seiner Ruhelage festgestellt werden. Die Retorsion des Stäbchens geschah mit Hilfe des Griffes, der oben am Schliffdeckel angebracht war. In der Drehachse war ein Messingstab vertikal verschiebbar angeordnet, mit dessen Hilfe das Stäbchen durch Heben bzw. Senken im Felde zentriert werden konnte. Unterhalb des Griffes trug die Achse einen Teilkreis, dessen Umfang in 400 Teile geteilt war. Ein Neuntelnonius (Bruchteil einer 360 Gradteilung) auf dem Zeiger erhöhte die Genauigkeit der Ablesung, die mit Hilfe einer Lupe geschah. Die horizontale zylindrische Kammer, in der das Stäbchen selbst sich befand, war vorn und hinten durch einen Schliffdeckel verschlossen. Im vorderen, der mit Hilfe eines Griffes drehbar war, war die eine Lötstelle des Kupfer-Konstantan-Thermoelementes exzentrisch angeordnet. Auf diese Weise konnte die Temperatur in der Kammer rings um das Stäbchen bestimmt werden.[1]) Mit Hilfe eines weiteren Schliffes war das Versuchsrohr mit dem Zuleitungsrohr, welches zugleich als Stativ des Ganzen ausgebildet war, verbunden. Sämtliche Schliffe waren für Versuche mit Drucken über 1 Atm. durch starke Messingfedern gesichert. Zwischen der Kammer und der einen Polspitze war eine ebene Wismutspirale in einem dünnwandigen Kupferkästchen angebracht. Sowohl am Versuchsrohr als auch am Wassermantel waren Glaseinsätze vorhanden, um die Durchsicht zu ermöglichen. Außer dem Versuchsrohr war im Wasserbehälter noch ein elektrischer

1) Dies war notwendig, um feststellen zu können, ob nicht eventuell Wärmeströmungen oder Temperaturunterschiede in der Umgebung des Stäbchens vorhanden waren. Die Versuche haben jedoch nichts dergleichen ergeben.

Toluol-Quecksilber-Thermoregulator untergebracht, der die Temperatur des den Wasserbehälter durchfließenden Wassers automatisch konstant hielt. Dieses wurde mit Hilfe einer Kreiselpumpe aus einem 1,5 hl fassenden Thermostaten (mit kräftigem Rührwerk konstanter Kühlung und einer durch den erwähnten Thermoregulator automatisch betätigten Heizung) in den Wassermantel getrieben und gelangte durch ein Ablaufrohr aus ihm wieder in den Thermostaten zurück. Durch sorgfältige Einstellung von Kühlung und Heizung konnte eine Konstanz der Temperatur auf $\pm {}^1/_{100}{}^0$ erzielt werden. Die andere Lötstelle des obenerwähnten Thermoelementes, das neben einem im Wassermantel hängenden Thermometer zur Kontrolle der Temperatur diente, war in einem Eisthermostaten von größter Konstanz untergebracht. Sämtliche Leitungen waren durch dickwandige Isolierrohre gegen Einflüsse von außen geschützt. Zur Messung des Thermostroms diente ein Siemenssches Spiegelgalvanometer mit 200 Ohm Widerstand, das mit Fernrohr und Skala abgelesen wurde. Die Empfindlichkeit dieser Anordnungen betrug 0,0075° pro Skalenteil. Für die Messung des Betriebstromes des Magneten diente ein empfindliches Hartmann- und Braunsches Amperometer, das Abweichungen von weniger als ${}^1/_{100}$ Amp. von einem eingestellten Werte festzustellen gestattete. Für ganz schwache Ströme wurde ein weniger gutes Instrument benützt, bei dem die Unsicherheit der Einstellung einige Milliamp. betrug. Die obenerwähnte Wismutspirale, die zur relativen Kontrolle der Konstanz des Feldes diente, hatte einen Widerstand ohne Feld von etwa 10 Ohm. Eine durch ein dickwandiges Isolierrohr geschützte Leitung verband sie mit der Brückenanordnung, die samt dem 10 Ohm Rheostaten im anderen Brückenzweig und dem, den Betriebsstrom liefernden Akkumulator zum Schutze vor thermischen Störungen in einem Holzkasten mit Baumwolle verpackt war. Von dort führte eine geschützte Leitung zu einem Siemensschen Spiegelgalvanometer, dessen Widerstand 50 Ohm betrug. Bei der erstmaligen Einschaltung eines bestimmten Feldes wurde auf Stromlosigkeit der Brücke eingestellt und während der ganzen Versuche bei dieser Feldstärke die Konstanz dieser Einstellung beobachtet bzw. wenn sie infolge einer etwaigen spontanen Feldänderung verloren gegangen war, durch Änderung des Betriebsstromes des Magneten

aufrecht erhalten. Änderungen der Betriebsstromstärke um einige Milliamp. konnten meist am Spiegelgalvanometer noch als deutlich sichtbarer Ausschlag beobachtet werden. Zur ungefähren absoluten Bestimmung der Felder diente eine um 10^0 drehbare Probespule mit 10 Windungen, deren Radius 0,5 cm war. Zur Feldmessung wurde sie an Stelle des Stäbchens in die Kammer gebracht. Das ballistische Galvanometer wurde geeicht durch den Induktionsstoß eines Erdinduktors. An das Zuleitungsrohr zum Versuchsgefäß waren angeschlossen: ein Barometer mit Millimeterteilung, das bis etwa eine Atmosphäre reichte, ein Manometer für Drucke über eine Atmosphäre, welches in Fünftelatmosphären geteilt war, eine rotierende Quecksilberpumpe und die Apparaturen zur Entwicklung und Reinigung der zu untersuchenden Gase. In der Nähe des Magneten war die Verwendung von Eisen auf das Sorgfältigste vermieden.

Die Darstellung des *Wasserstoffes*[1]) geschah im Kippschen Apparat aus reinem Zink und reinster verdünnter Schwefelsäure, welche vorher gründlich ausgekocht war, um die in ihr gelöste Luft zu vertreiben. Zur Erreichung höherer Drucke, und um die Schwefelsäure des ersten Kippschen Apparates nicht mit atmosphärischer Luft in Berührung bringen zu müssen, waren zwei Kippsche Apparate hintereinander geschaltet. Das entwickelte Gas passierte zunächst eine Waschflasche mit Kalilauge zur Beseitigung von mitgerissener Schwefelsäure und hierauf drei Waschflaschen mit gesättigter neutraler Kaliumpermanganatlösung zur Beseitigung etwaiger Verunreinigung durch Arsenwasserstoff, Schwefelwasserstoff und Kohlenwasserstoffe. Die vorhandenen Spuren von Sauerstoff wurden in einem Quarzrohr über rotglühenden Platinasbest in der Wasserstoffatmosphäre zu Wasser verbrannt. Hierauf wurde das Gas mit Kalziumchlorid und Phosphorpentoxyd getrocknet. Zur Beseitigung der letzten Reste vom Sauerstoff und etwa vorhandenen Stickstoffes wurde das Gas schließlich noch durch ein Rohr mit in Vakuum geglühter, durch flüssige Luft gekühlter Kokosnußkohle geleitet und hierauf durch ein Staubfilter.

Die Darstellung des *Stickstoffes*[2]) geschah in einem im

1) L. Moser, Die Reindarstellung von Gasen S. 39, III.
2) L. Moser, a. a. O. S. 79, II.

Wasserbade erhitzten Rundkolben, aus einer konzentrierten Lösung von Ammonsulfat, in welche mittels eines Tropftrichters eine konzentrierte Lösung von Kaliumnitrit eintropfen konnte. Zur Beseitigung der Hauptmengen des als Verunreinigung auftretenden Stickstoffoxyduls und Stickoxydes passierte das Gas, nachdem es in einer Waschflasche mit Wasser von mitgerissenen Flüssigkeitstropfen befreit war, zwei Waschflaschen mit einer Lösung von Ferrosulfat. Darauf wurde es über Natronkalk, welcher zugleich etwa vorhandene Kohlensäurespuren beseitigte, getrocknet und in ein Verbrennungsrohr geleitet. Dieses enthielt eine kurze Schicht von Kupferoxyd in Drahtform, welche bei mäßiger Temperatur etwa vorhandenen Ammoniak zerstört, und eine 60 cm lange Schicht glühenden Kupfers, wodurch der quantitative Zerfall der Stickoxyde und die Absorption der Sauerstoffspuren erfolgte. Die Trocknung erfolgte in einem Phosphorpentoxydrohre, an welches sich das übliche Entstaubungsrohr schloß.

Die Darstellung der *Kohlensäure*[1]) geschah aus weißem Marmor und verdünnter ausgekochter Salzsäure im Kippschen Apparat. Um aus der oberen Kugel die atmosphärische Luft zu vertreiben, wurde für dauernde Kohlensäureentwicklung in ihr aus einem eingelegten Marmorstück gesorgt. Die Beseitigung von Chlorwasserstoffdämpfen geschah in einem Rohr mit Natriumbikarbonatpulver, die von Schwefelwasserstoff in einem Rohr mit Kupfersulfatbimsstein; etwa vorhandene Sauerstoffspuren wurden mit rotglühendem Kupfer entfernt. Dann folgte die übliche Trocknung und Entstaubung des Gases.

Es braucht nicht weiter erwähnt zu werden, daß für absolute Dichtigkeit der gesamten Anordnung Sorge getragen wurde, so daß eine spätere Verunreinigung der Gase durch einströmende Luft ausgeschlossen war.

Ein Bild der gesamten Versuchsanordnung gibt Fig. 3.

Der Hergang eines Versuches war in kurzen Zügen folgender: Nachdem eine hinreichend lange Zeit seit Einschaltung des Magneten, minimal 4—5 Stunden, vergangen war, so daß stationäre Verhältnisse im Magneten wie im Thermostaten eingetreten waren, wurde mit dem Einfüllen des Gases begonnen. Es wurde das Versuchsrohr evakuiert, und mehrere Male mit

1) L. Moser, a. a. O. S. 115, IV.

dem zu untersuchenden Gase gefüllt, und wieder evakuiert, bis man sicher sein konnte, daß bei der letzten Füllung Gasreste von früheren Füllungen aus dem Versuchsrohr vertrieben waren, das Gas also wirklich rein war. Als Kriterium für die Reinheit des Gases galt der Eintritt der Konstanz der relativen Retorsionswinkel zwischen Einstellung für Vakuum und Einstellung für Atmosphärendruck. (Über die beim Einfüllen und Abpumpen der Gase notwendigen Vorsichtsmaßnahmen vgl. S. 482.) Dann wurde unter sukzessivem Abpumpen des Gases die Suszeptibilitätsbestimmung, d. h. die Bestimmung der

Fig. 8.

relativen Retorsionswinkel bei verschiedenen Drucken vorgenommen, wobei darauf geachtet wurde, daß die infolge des Joule-Thomsoneffektes aufgetretene Temperaturänderung des Gases sowie des Stäbchens wieder völlig ausgeglichen war, was meist lange Zeit in Anspruch nahm. Die meisten Messungsreihen wurden so gewonnen, daß von höheren Drucken zu niedrigeren fortgeschritten wurde, da dann die Gasentwicklungs- und Reinigungsapparatur nur einmal in Gang gesetzt werden mußte, und so Gewähr gegeben war, daß die ganze Versuchsreihe mit Gas von gleicher Beschaffenheit durchgeführt wurde. Doch wurden anfangs zuweilen Messungen in umgekehrter Reihenfolge durchgeführt, um die Reproduzierbarkeit der gewonnenen Kurven darzutun.

III. Die Messungen.

Mit der im vorigen Abschnitt beschriebenen Versuchsanordnung wurden Messungen an Wasserstoff, Stickstoff und Kohlensäure bei verschiedenen Drucken angestellt. Die folgenden Tabellen I—IV enthalten die gewonnenen Resultate. In Spalte 1 ist der jeweilige Druck des Gases in mm Hg angegeben (P). In Spalte 2 die Einstellung des Retorsionskopfes für die Ruhelage des Stäbchen (E). In Spalte 3 der relative Retorsionswinkel ($\Delta\,\alpha$). In Spalte 4 die Werte für die Suszeptibilität ($k \cdot 10^{11}$), wenn man $k_{H_2} = 17{,}8 \cdot 10^{-11}$ zugrunde legt. Außerdem ist bei jeder Tabelle angegeben: die Zahl der verwendeten Spulen am Magneten, die Betriebsstromstärke, die jeweilige Empfindlichkeit der Anordnung und die Versuchstemperatur. Die Empfindlichkeit war nämlich nicht bei allen Versuchen die gleiche, da einerseits die Quarzfäden zuweilen rissen, und nicht immer durch vollkommen gleichwertige ersetzt werden konnten, andererseits weil auf Grund der bei den Versuchen gemachten Erfahrungen eine Reihe von Umbauten und Verbesserungen notwendig waren. Als Einheit der Empfindlichkeit wurde die Empfindlichkeit bei den ersten Messungen (Tab. I) angenommen. Nach allen Änderungen der Apparatur, die eine Änderung der Empfindlichkeit erwarten ließen, wurde die letzte vor der Änderung gewonnene Messungsreihe wiederholt und aus dem Vergleiche der entsprechenden Werte die neue Empfindlichkeit bestimmt. Überdies wurde zum Schlusse (Tab. IV) noch eine Messung an sämtlichen untersuchten Gasen mit der gleichen Empfindlichkeit vorgenommen. In allen Fällen, in denen so die Empfindlichkeit von 1 verschieden war, ist dann in Spalte 4 der relative Retorsionswinkel berechnet, welchen man erhalten hätte, wenn die Empfindlichkeit 1 gewesen wäre ($\Delta\,\alpha'$). In Spalte 5 ist dann die Suszeptibilität angegeben.

Außerdem wurde, um einen ungefähren Anhaltspunkt für die verwendeten Felder zu gewinnen, eine Bestimmung der Feldstärken vorgenommen. Dies geschah mit einer um 180° drehbaren Probespule in Verbindung mit einem ballistischen Galvanometer, dessen Konstante mit Hilfe eines Erdinduktors im gleichen Stromkreise bestimmt werden konnte. Tab. V enthält die erhaltenen Werte.

Tabelle I.

Wasserstoff.

8 Spulen, 8 Amp., Empfindlichkeit 1, 13° C.

	P	E	$\Delta\alpha$	$k \cdot 10^{11}$
a)	0	398	0	0
	777	400	2	18
	573	399,56	1,56	14
	365	399,34	1,34	12,5
	176	399,06	1,06	9,5
	77	398,67	0,67	6
	27	398,22	0,22	2
	0	398	0	0
b)	0	0,78	0	0
	811	2,44	2,11	19
	605	1,89	1,56	14,5
	405	1,78	1,44	13
	208	1,45	1,12	10,5
	108	1,22	0,89	8
	59	0,79	0,45	4,5
	0	0,33	0	0
c)	886	2,78	2,23	20,5
	681	2,33	1,78	16
	480	2,06	1,45	13,5
	280	1,78	1,23	11,5
	82	1,23	0,67	6,5
	0	0,56	0	0

8 Spulen, 8 Amp., Empfindlichkeit 1, 15° C.

d)	886	2,78	2,23	20,5
	681	2,33	1,78	16
	480	2,06	1,45	13,5
	280	1,78	1,23	11,5
	82	1,23	0,67	6,5
	0	0,56	0	0
e)	886	2,78	2,23	20,5
	681	2,33	1,78	16
	480	2,06	1,45	13,5
	280	1,78	1,23	11,5
	82	1,23	0,67	6,5
	0	0,56	0	0

Tabelle I (Fortsetzung).

	P	E	$\Delta\alpha$,	$\Delta\alpha_1'$	$k \cdot 10^{11}$
	8 Spulen, 8 Amp., Empfindlichkeit 1, 15° C.				
f)	0	391,89	0	—	0
	886	394,22	2,23	—	20,5
	8 Spulen, 5 Amp., Empfindlichkeit 0,293, 15° C.				
	886	64,22	0,67	2,23	20,5
	480	64	0,44	1,45	13,7
	82	63,78	0,22	0,68	6,8
	0	63,56	0	0	0
	700	64,06	0,45	1,67	15,5
	300	63,89	0,34	1,33	12
	40	63,67	0,11	0,34	3,4
	0	63,56	0	0	0

Tabelle II.

Stickstoff.

8 Spulen, 8 Amp., Empfindlichkeit 1, 15° C.

	P	E	$\Delta\alpha$	$k \cdot 10^{11}$
a)	0	10,89	0	0
	809	14,78	3,78	34,5
	609	14	3,06	27,5
	410	12,89	1,89	17,5
	207	12,56	1,67	15
	108	12,12	1,22	11
	0	10,89	0	0
b)	865	15,11	4,06	36,5
	668	14,12	3,11	28
	460	13,22	2,12	19,5
	260	12,78	1,67	15,5
	161	12,56	1,56	14
	62	11,78	0,67	6,5
	0	11,06	0	0
c)	0	5,56	0	0
	700	8,89	3,33	30
	700	10,44	3,33	30
	500	9,45	2,34	21,5
	340	8,89	1,78	16,5
	142	8,56	1,44	13
	75	8,11	1	9
	24	7,45	0,34	3,5
	0	7,11	0	0

Tabelle II (Fortsetzung).

	P	E	$\Delta\alpha$	$\Delta\alpha'$	$k \cdot 10^{11}$
	8 Spulen, 8 Amp., Empfindlichkeit 1, 15° C.				
d)	0	6,44	0	—	0
	753	10	3,56	—	32
	8 Spulen, 5 Amp., Empfindlichkeit 0,297, 15° C.				
	753	95,45	1,06	3,56	32
	584	95,22	0,78	2,56	23,6
	400	95	0,56	1,79	16,8
	350	95	0,45	1,67	15,2
	300	94,89	0,44	1,45	13,5
	201	94,78	0,34	1,23	11,8
	102	94,77	0,33	1,11	10,1
	53	94,66	0,22	0,68	6,7
	0	94,44	0	0	0

Tabelle III.

Kohlensäure.

	P	E	$\Delta\alpha$	$\Delta\alpha'$	$k \cdot 10^{11}$
	8 Spulen, 8 Amp., Empfindlichkeit 0,217, 15° C. (Empfindlichkeitsänderung wegen Umbau des Apparates.)				
a)	0	230,22	0	0	0
	900	232,67	2,44	11,22	101
	703	232,11	1,89	8,67	78
	502	231,56	1,33	6,11	55
	251	231,06	0,79	3,79	34,5
	150	231	0,78	3,56	32
	75	230,78	0,56	2,56	23
	25	230,44	0,22	1	9
	0	230,22	0	0	0
b)	817	221	2,22	10,22	92
	615	220,44	1,67	7,67	69
	415	219,89	1,11	5,11	46
	314	219,67	0,89	4,06	36,5
	215	219,56	0,79	3,79	34,5
	116	219,44	0,68	3,33	30
	67	219,12	0,34	1,78	16
	0	218,78	0	0	0

Tabelle III (Fortsetzung).

	P	E	$\Delta\alpha$	$\Delta\alpha'$	$k \cdot 10^{11}$
	8 Spulen, 8 Amp., Empfindlichkeit 4,167, 15° C.				
	(Empfindlichkeitsänderung wegen Umbau und anderem Quarzfaden.)				
c)	0	31,33	0	0	0
	799	71,78	41,44	9,90	89,5
	696	68,78	37,44	9	81
	597	61,45	30,45	7,11	64
	496	56,11	24,78	5,90	53,5
	396	51,11	19,78	4,68	42,5
	296	46,11	14,78	3,56	32
	197	45,11	13,78	3,33	30
	96	42,57	11,23	2,67	24
	47	38,11	6,78	1,67	14
	0	31,33	0	0	0
	6 Spulen, 4 Amp., Empfindlichkeit 0,89, 15° C.				
d)	0	97,44	0	0	0
	763	106	8,44	9,44	85
	554	103,78	6,22	7	63
	358	101,56	4	4,45	40,5
	259	100,44	2,89	3,33	29
	109	100,11	2,56	2,89	26
	60	99,56	2	2,22	20
	0	97,56	0	0	0
e)	761,5	180,44	8,23	9,23	83,5
	510	177,78	5,68	6,44	58
	260	175,11	2,90	3,23	29,5
	210	174,89	2,68	3,06	27,5
	161	174,68	2,56	2,89	26
	111	174,34	2,22	2,45	22,5
	61	173,89	1,68	1,90	17,5
	0	172,12	0	0	0
	6 Spulen, 8 Amp., Empfindlichkeit 2,817, 15° C.				
f)	736	266,67	25,78	9,12	82,5
	536	260	19	6,68	60,5
	236	252,67	11,67	4,12	37,5
	236	250	9	3,12	28,5
	136	248,67	7,67	2,68	24,5
	37	243,67	2,67	8,56	8,5
	0	241	0	0	0

Tabelle IV.

6 Spulen, 8,5 Amp., Empfindlichkeit 1,756, 15° C (anderer Quarzfaden).

P	E	$\Delta\alpha$	$\Delta\alpha'$	$k \cdot 10^{11}$
		Kohlensäure		
755	163,56	16	9,23	83,5
733	164	15,56	9	81
367	171,78	7,78	4,45	40,6
0	179,56	0	0	0
		Stickstoff		
755	182	6,22	3,57	32,43
452	184,56	3,67	2,11	19,1
0	188,22	0	0	0
		Wasserstoff		
755	170,06	3,34	1,90	17,7
700	170,33	3,11	1,79	16,24
0	173,44	0	0	0

Tabelle V.

Probespule: Windungen 10
Radius: 0,5 cm
Windungsfläche $f = 8{,}85$ qcm
Erdinduktor: Windungen 390
Mittlerer Radius 18,65 cm
Windungsfläche $f_0 = 425943{,}43$ qcm
Horizontalkomponente des Erdfeldes $H = 0{,}206$ Gauss
Ausschlag bei Drehung des Erdinduktors bei 180°: $s_0 = 285$ mm

Amp.	Spulen	Amp. × Spulen	Galvanometer Ausschlag s	$\mathfrak{H} = H\frac{s}{s_0}\frac{f_0}{f}$ (Gauss)
0,3	4	1,2	3,5	121,75
4	6	24	56	1888,0
8	6	48	110	3826,6
8,5	6	51	115	4000,5
5	8	40	91	3165,6
8	8	64	128,5	4470,1

Die Werte von Tab. 1a, b, c, d, e; Tab. IIa, b, c und Tab. IIIa, b, c sind in Fig. 4 dargestellt, die von Tab. If, IId und IIId, e in Fig. 5, die von Tab. IIIf in Fig. 6. Tab. V endlich ist in Fig. 7 dargestellt.

Unsere Tabellen I—IV enthalten in ihren letzten Spalten die Suszeptibilitäten nach Také Soné bezogen auf

$$k_{H_2} = 17{,}8 \cdot 10^{-11};$$

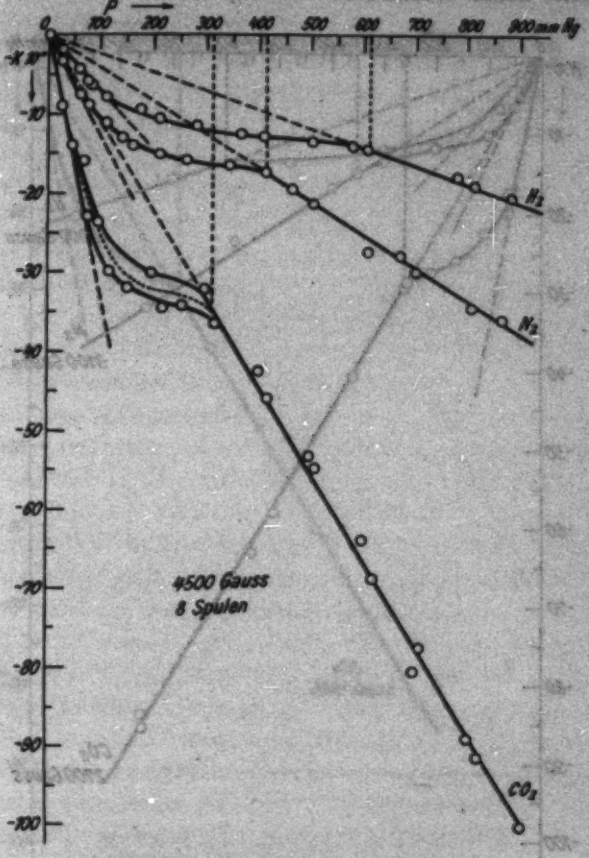


Tabelle Ia, b, c; IIa, b, c; IIIa, b, c.
Fig. 4.

dann ergibt sich $k_{N_2} = 32{,}7 \cdot 10^{-11}$,
$k_{CO_2} = 84{,}0 \cdot 10^{-11}$.

Bezieht man sie nach Wills und Hector auf

$$k_{H_2} = 17 \cdot 10^{-11},$$

so erhält man

$$k_{N_2} = 31{,}2 \cdot 10^{-11},$$
$$k_{CO_2} = 79{,}75 \cdot 10^{-11}.$$

Bei der Durchsicht der Tabellen fällt auf, daß die in Spalte *E* angegebenen Retorsionswinkel für Vakuum so außerordentlich verschieden sind, auch dann, wenn der Apparat inzwischen nicht verändert wurde, z. B. Tabb. Ia bis e,

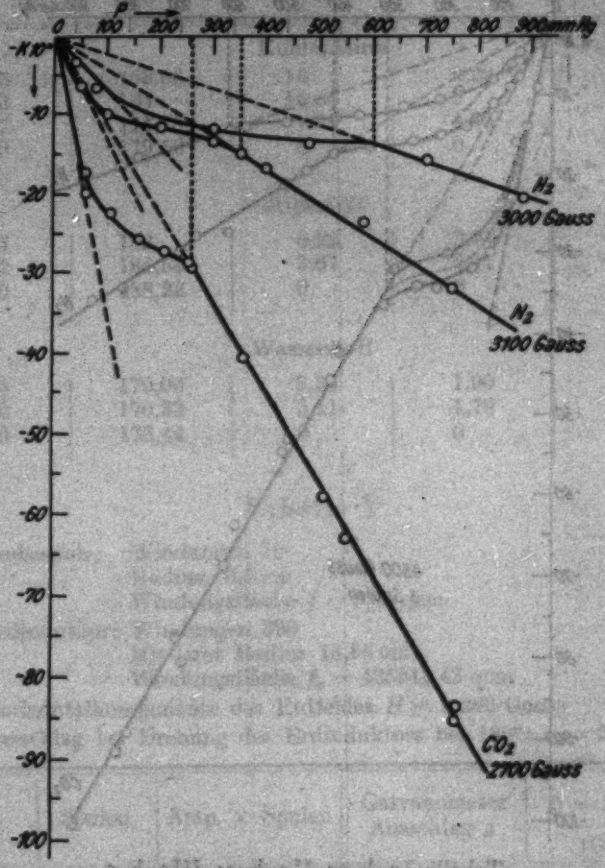


Tabelle If, IId, IIId, e.
Fig. 5.

Tabb. IIa bis c, Tabb. IIIa, b und Tab. IV. Die Ursache hiervon ist unaufgeklärt geblieben. Es wurde zwar beobachtet, daß Nullpunktsverschiebungen immer dann auftraten, wenn das Stäbchen etwa infolge des Abpumpens oder Zuströmens von Gas oder durch Stoß stark ins Schwingen kam, doch konnte kein irgendwie gearteter Zusammenhang zwischen Schwingungen und Nullpunktsverschiebung gefunden werden. Es

konnten daher nur solche Messungen Berücksichtigung finden, bei denen es glückte, durch sorgfältige Vermeidung stärkerer Schwingungen den Nullpunkt zu erhalten. Um nicht bei der ohnehin sehr langen Dauer einer Versuchsreihe durch allzu

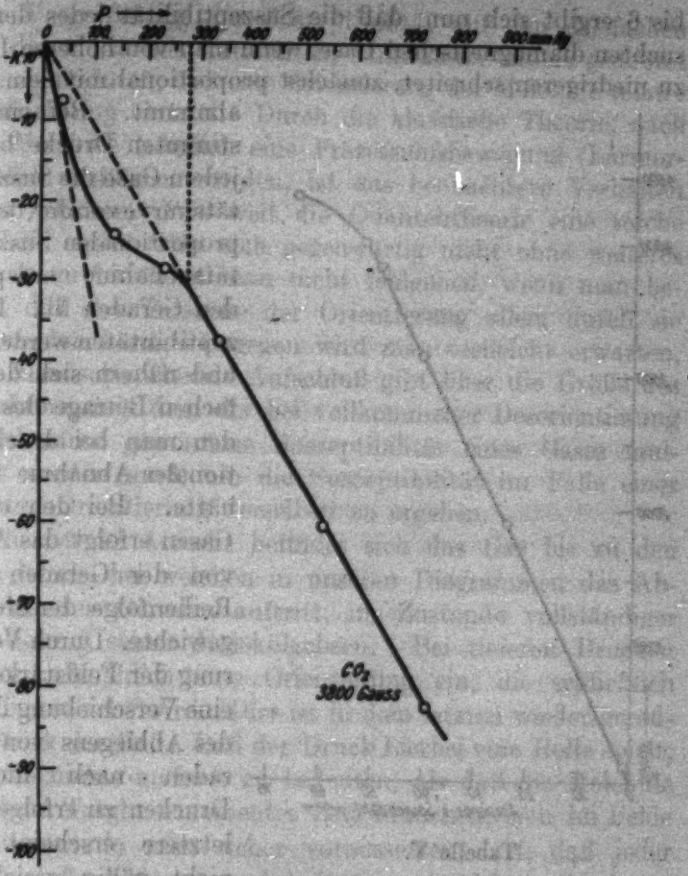


Tabelle III f.
Fig. 6.

langsames Einfüllen des Gases eine erhebliche Verlängerung der Versuchsdauer herbeizuführen, geschah das Einfüllen meist ohne Rücksicht auf etwa auftretende Schwingungen, so daß die Nullpunktsverschiebungen zwischen den einzelnen Messungsreihen erklärlich sind. Bei einzelnen Messungsreihen, z. B. Ia, IIa, IIIa und IIIc, wurden auch beim Einfüllen Schwingungen sorgfältig vermieden, wodurch dann der Nullpunkt der

alte blieb. In Tab. Ib z. B. sieht man die Wirkung starker Schwingungen, die beim Einströmen des Gases auftraten, in Tab. IIc die Wirkung durch Stoß erzeugter Schwingungen.

Aus dem Druck-Suszeptibilität-Diagrammen in Figg. 4 bis 6 ergibt sich nun, daß die Suszeptibilität jedes der untersuchten diamagnetischen Gase, wenn man von höheren Drucken zu niedrigeren schreitet, zunächst proportional mit dem Drucke abnimmt. Bei einem bestimmten Drucke biegt bei jedem Gase die Suszeptibilitätskurve von der, der druckproportionalen Suszeptibilitätsabnahme entsprechenden Geraden ab. Die Suszeptibilitäten werden größer und nähern sich dem dreifachen Betrage des Wertes, den man bei druckproportionaler Abnahme erwartet hätte. Bei den einzelnen Gasen erfolgt das Abbiegen von der Geraden in der Reihenfolge der Molekulargewichte. Durch Verminderung der Feldstärke scheint eine Verschiebung der Stelle des Abbiegens von der Geraden nach niedrigeren Drucken zu erfolgen. Dies letztere erscheint jedoch nicht völlig gesichert, da mit den derzeitigen Mitteln keine hinreichende Veränderung der Feldstärken möglich war. Es wird dies noch Gegenstand einer besonderen Untersuchung sein. In Fig. 4 fällt auf, daß sich die Kurve für Kohlensäure an der Stelle des Abbiegens von der Geraden gabelt. Der untere Zweig entspricht den Werten aus Tabb. IIIa und b. Der obere den Werten aus Tab. IIIc. Es ist möglich, daß hieran äußere Einflüsse beteiligt sind, welche ihre Quelle in einem Umbau haben können, welcher vor der letzteren Messung

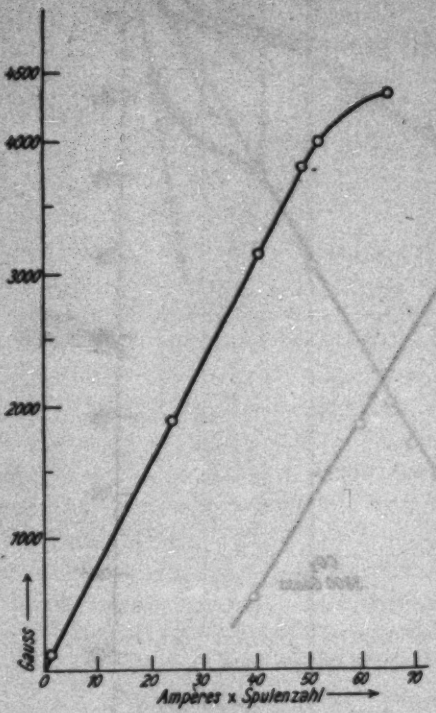


Tabelle V.

Fig. 7.

erfolgte, z. B. in einer unbeachtet gebliebenen Verminderung der Feldstärke.

IV. Deutung der Ergebnisse.

Die Vergrößerung der Suszeptibilität auf den dreifachen Betrag, die wir soeben feststellten, kann kaum anders gedeutet werden, als dadurch, daß eine Orientierung der Moleküle relativ zur Feldrichtung eintritt. Durch die klassische Theorie, nach der die Moleküle lediglich eine Präzessionsbewegung (Larmorpräzession) ausführen würden, ist das beobachtete Verhalten nicht zu erklären. Wie weit die Quantentheorie eine solche Möglichkeit ergibt, läßt sich gegenwärtig nicht ohne weiteres sagen. Immerhin wird man nicht fehlgehen, wenn man behauptet, daß die Tatsache der Orientierung allein durch sie erklärt werden kann. Dagegen wird man vielleicht erwarten, daß die klassische Theorie Aufschluß gibt über die Größe des Zahlenfaktors, mit dem die bei vollkommener Desorientierung der Molekularen gewonnene Suszeptibilität eines Gases multipliziert werden muß, um die Suszeptibilität im Falle einer bestimmten Orientierung derselben zu ergeben.

Nach unserer Ansicht befindet sich das Gas bis zu den Drucken herab, bei welchen in unseren Diagrammen das Abbiegen von der Geraden auftritt, im Zustande vollständiger Desorientierung seiner Molekülachsen. Bei tieferen Drucken tritt dann allmählich eine Orientierung ein, die schließlich auch völlig erreicht wird. Dies ist in dem letzten wieder geradlinigen Stück der Fall. Daß der Druck hierbei eine Rolle spielt, scheint uns nichts anderes zu bedeuten, als daß die Moleküle infolge ihres Trägheitsmomentes Zeit brauchen, sich im Felde zu orientieren, da man sicher voraussetzen darf, daß jeder Zusammenstoß vollkommen desorientierend wirkt. So lange die Zeit zwischen zwei Zusammenstößen klein ist im Verhältnis zu der Zeit, die das Molekül zur Einstellung benötigt, haben wir den Zustand der vollkommenen Desorientierung. Es wird dies der Fall sein bei den höheren Drucken, bei welchen die freie Weglänge klein, die Zeit zwischen zwei Zusammenstößen also kurz ist. Erst wenn sie eine hinreichende Größe besitzt, d. h. also wenn sie groß ist gegenüber der Einstellungszeit der Moleküle, kann von einer vollständigen Orientierung gesprochen werden. Ein Fingerzeig für die Richtigkeit dieser Anschauung

scheint uns darin zu liegen, daß das Abbiegen bei um so tieferen Drucken erfolgt, d. h. also dann, wenn die Zeit zwischen zwei Zusammenstößen größer wird, je größer das Molekulargewicht des Gases ist, je größer also ceteris paribus sein Trägheitsmoment ist. Ein unmittelbarer Zusammenhang zwischen den Drucken, bei denen die Abweichung erfolgt, und den Molekulargewichten der betreffenden Gase ergibt sich aus den Kurven, wie zu erwarten, nicht. Die Zeit, die ein Molekül zur Einstellung braucht, muß aber um so größer sein, je schwächer das richtende Feld ist. Bei schwachen Feldern muß also die Abweichung von der Geraden bei tieferen Drucken erfolgen als bei starken. Eine Andeutung hierfür ist aus unseren Figuren bereits ersichtlich. Doch erscheint es notwendig, diese Erscheinung mit besseren Mitteln noch eingehender zu verfolgen. Künfige Versuche mit einem größeren Elektromagneten sollen dies ermöglichen. Auch einen Temperatureinfluß auf die Stelle des Abbiegens muß man erwarten. Denn bei einer tieferen Temperatur, wo die kinetische Energie der Moleküle kleiner ist, wird die Zeit zwischen zwei Zusammenstößen größer sein als bei höheren, vorausgesetzt, daß wir uns in beiden Fällen auf gleichviel Moleküle pro Volumeneinheit beziehen.

Wenn wir nun dazu übergehen, unsere experimentellen Ergebnisse mit der Theorie zu vergleichen, so ist zunächst hinsichtlich der Tatsache, daß eine Orientierung überhaupt eintritt, zu bemerken, daß die bisherigen Ergebnisse der Quantentheorie hierüber nichts aussagen; denn die Forderung, daß das diamagnetische Atom außerhalb des Feldes kein magnetisches Moment haben soll, ist damit gleichbedeutend, daß es kein Impulsmoment haben soll, so daß auch von einer Richtungsquantelung und einer Einstellung im Magnetfelde keine Rede sein kann. Beim Paramagnetismus hat man zwar außer der quantentheoretischen Richtwirkung des Feldes noch eine klassische Möglichkeit in der Maxwell-Bolzmannschen Verteilung, welche eine Zusammendrängung der Atomachsen in Richtung des Feldes ergibt. Diese ist um so stärker, je größer das äußere Feld und das paramagnetische Moment des Atoms und je tiefer die Temperatur ist. Bei der Kleinheit der diamagnetischen Momente aber fällt dies wohl selbst bei den stärksten äußeren Feldern praktisch kaum ins Gewicht. Abgesehen davon ist die Maxwell-Boltzmannsche Verteilung

vom Drucke gänzlich unabhängig. Sie hängt bei gegebenem Atom (Molekül) und äußerem Felde einzig und allein von der Temperatur ab.

Was das Verhältnis $k_{\text{orientiert}} : k_{\text{desorientiert}}$ anlangt, so bemerken wir hier vorläufig nur folgendes: Die Paulische Berechnung der diamagnetischen Suszeptibilität[1]) ergibt auf unseren Fall angewandt

$$k_{\text{orientiert}} : k_{\text{desorientiert}} = 1 : {}^2/_3,$$

während die Versuche liefern

$$k_{\text{orientiert}} : k_{\text{desorientiert}} = 1 : {}^1/_3.$$

Bei den Versuchen handelt es sich aber um Moleküle, während die Paulische Berechnung nur für Atome Gültigkeit hat. Letztere läßt sich nun zwar ohne Schwierigkeit den Verhältnissen bei Molekülen anpassen, daß sich das obige experimentell gefundene Verhältnis der Suszeptibilitäten ergibt. Doch erscheinen die hierzu nötigen Annahmen vorläufig etwas ad hoc gemacht. Erst wenn ein vollständigeres Tatsachenmaterial vorliegen wird, welches sich auch auf atomare diamagnetische Gase (Edelgase) und auf paramagnetische Gase erstrecken muß, kann hierüber endgültig entschieden werden.

Zusammenfassung.

Es wurde eine Methode zur Messung der Suszeptibilität der Gase ausgearbeitet, deren Empfindlichkeit hinreichend ist, Messungen auch bei tieferen Drucken als Atmosphärendruck vorzunehmen. Die Messungen ergaben eine Abweichung von der druckproportionalen Abnahme der Suszeptibilität der untersuchten Gase Wasserstoff, Stickstoff und Kohlensäure bei jeweils einem anderen, anscheinend von der Feldstärke abhängigen Druck, wobei die Suszeptibilitäten auf den etwa dreifachen Betrag der bei druckproportionaler Abnahme der Suszeptibilität mit sinkendem Drucke zu erwartenden Werte

1) W. Pauli, Zeitschr. f. Phys. 2. S. 201. 1920. Die Langevinsche Berechnung (Ann. d. Chim. et phys. (8) S. 570. 1905) ergibt zwar, wenn man sie auf unseren Fall anwendet,

$$k_{\text{orientiert}} : k_{\text{desorientiert}} = 1 : {}^1/_3.$$

Sie ist aber, was bisher anscheinend nicht bemerkt wurde, an den hierfür entscheidenden Stellen unrichtig.

anwachsen. Diese Erscheinung wurde gedeutet durch Annahme einer Richtwirkung des Feldes auf das diamagnetische Molekül.

Die vorliegende Arbeit wurde ausgeführt im physikalischen Institute der Universität München. Hrn. Geheimrat W. Wien, auf dessen Anregung hin diese Arbeit unternommen wurde, bin ich zu vielem Danke verpflichtet für das große Interesse, das er meiner Arbeit entgegenbrachte und für die stete Unterstützung durch Rat und Tat, die er mir bei der Ausführung derselben angedeihen ließ.

München, Physikalisches Institut der Universität,
Juli 1924.

(Eingegangen 26. Juli 1924.)

3. *Messung von Röntgennormalen;* *von Karl Lang.*

(Mitteilung aus dem Bonner Physikalischen Institut.)

(Hierzu Tafel II.)

Vorbemerkung.

Die Geschichte der Spektroskopie im langwelligen Gebiet lehrt, daß viele Beobachter, die nach verschiedenen Methoden arbeiten, zusammenwirken müssen, um hohe Genauigkeit zu erreichen. Bei den Röntgenspektren wurden bis jetzt die meisten exakten Wellenlängenmessungen nur mittels der Braggschen Drehkristall- und der Seemannschen Lochkameramethode gewonnen. Beide Anordnungen haben durch den erfahrensten Spezialisten auf diesem Gebiete, M. Siegbahn, eine hohe technische Vollendung erfahren. Wie es scheint, ist jedoch bisher niemals zu Präzisionsmessungen die Schneidenmethode nach H. Seemann verwendet worden. Daß dies möglich ist, zeigten vor einigen Jahren W. Vogel und A. Weber im hiesigen Institut. Ihre Spektrographen sind an anderer Stelle beschrieben.[1]) W. Vogel hat die Möglichkeit von Präzisionsmessungen nachgewiesen. A. Weber hat die stärksten Linien der K- und L-Serie einiger ausgewählten Elemente im Gebiete von 0,4—2,0 Å.-E. gemessen.[2]) Er zeigte, daß auf seinem Wege Präzisionsmessungen mit der gewünschten Genauigkeit möglich sind, ferner, daß mit Hilfe solcher Messungen, die relativ zu einer $CuK\alpha_1$-Normale berechnet sind, Normalen zweiter Ordnung aufgestellt werden können. In dieser, auf Veranlassung von Prof. Konen unternommenen Arbeit soll auf dem eingeschlagenen Weg weitergegangen werden. Es wird die Zahl der von A. Weber in der K- und L-Serie untersuchten Elemente erweitert. An Hand der erhaltenen Resultate wird weiter versucht ein System von Röntgennormalen mit $CuK\alpha_1$ als Bezugslinie aufzustellen,

1) W. Vogel, Zeitschr. f. Phys. 4. S. 257. 1921 und Diss. Bonn 1921.
2) A. Weber, Zeitschr. f. Phys. 4. S. 360. 1921 u. Diss. Bonn 1921.

um so Messungen anderer Autoren, die verschiedene Methoden anwandten, mit den eigenen vergleichbar machen zu können. Gleichzeitig werden die Bedingungen untersucht, die bei der Aufstellung eines Normalensystems jedenfalls erfüllt sein müssen.

1. *Normalen.* Wie schon Vogel betont hat, weisen die Erfahrungen auf dem älteren Gebiete der Optik unzweideutig darauf hin, daß auch im Bereiche der Röntgenstrahlen ein System von Normalen geschaffen werden muß, das nach ähnlichen Grundsätzen konstruiert wird, wie es so vorteilhaft im Bereiche 2000—10000 Å.-E. geschehen ist. Auf die interessante Entwicklungsgeschichte dieses Systems einzugehen, ist hier nicht der Ort. Es sei nur erwähnt, daß unter Verzicht auf alle älteren Versuche der direkten „absoluten" Messung zahlreicher Wellenlängen nur eine Linie möglichst an das Meter angeschlossen wird. An diese werden die sogenannten sekundären Normalen relativ angeschlossen und zwischen diese endlich wird das System der tertiären Normalen eingeschaltet, das nun zur Bestimmung neuer Linien dient — in vollkommener Analogie zu den Methoden der Astrometrie. So ist gleichzeitig eine allmähliche und gleichförmige Verbesserung aller Messungen und eine große relative Genauigkeit gewährleistet, auf die es allein ankommt.

Die Frage ist, wie das vorhandene System in den Bereich der Röntgenstrahlen erweitert werden kann. Im äußersten Ultraviolett kam Millikan bei seinen letzten Versuchen bis zu 144 Å.-E. herab. Die längsten Wellen, die man bis jetzt bei den Röntgenstrahlen messen konnte, liegen zwischen 12 und 14 Å.-E. Also ist die Brücke vom Ultraviolett zu den Röntgenspektren noch nicht geschlagen und somit auch nicht für diesen neuen Zweig der Spektroskopie der Anschluß an das Meter gewonnen. Es stehen also hier nur die Gitterkonstanten der benutzten Kristalle und die Braggsche Beziehung $n\lambda = 2d \cdot \sin\varphi$ (n = Ordnungszahl des Spektrums, λ = Wellenlänge, d = Gitterkonstante, φ = Reflexionswinkel) zur Auswertung der Aufnahmen zur Verfügung. Um hier ein Normalensystem einführen zu können, muß man bis auf Weiteres von folgenden Voraussetzungen ausgehen.

1. Der strengen Gültigkeit der Braggschen Beziehung. Da man bis jetzt in der ersten Ordnung keine Abweichung

von der Braggschen Formel $n\lambda = 2d \cdot \sin\varphi$ feststellen konnte und zu Normalen nur Linien erster Ordnung in Betracht kommen, so kann man die Forderung als erfüllt ansehen.

2. Die Gitterkonstanten sämtlicher zur Verwendung kommender Kristalle müssen relativ zueinander berechnet sein. Die Unsicherheit der Avogadroschen Zahl von einigen Prozenten setzt die Grenze für die Genauigkeit der absoluten Größe der Gitterkonstanten bzw. Wellenlängen auf etwa 1 Proz. Es ist die Genauigkeit in der Berechnung der Gitterkonstanten leider nicht so groß, wie die in der Röntgenspektrometrie mögliche Bestimmung der Reflexionswinkel. Deshalb ist es auch unzweckmäßig, bei jeder Verbesserung der Werte für die Kristalldichte, die Avogadrosche Zahl und das Molekulargewicht den absolut berechneten Wert der Gitterkonstanten und somit auch der Wellenlängen neu festzusetzen. So hat schon M. Siegbahn im Lunder Institut vor etlichen Jahren seinen sämtlichen Messungen den von Moseley berechneten Wert der Gitterkonstante vom Steinsalz

$$d = 2{,}81400 \cdot 10^{-8}\ \text{cm}$$

bei einer Normaltemperatur von 18° C zugrunde gelegt. Fast alle Autoren sind hierin dem Beispiele Siegbahns gefolgt. Somit kann man den Moseleyschen Wert der Gitterkonstanten vom Steinsalz die einzige bisher in der Röntgenspektroskopie vorhandene Normale nennen. Auf diesen Wert werden jetzt alle Gitterkonstanten der anderen Kristalle bezogen. Dabei wird die Übereinstimmung der Gitterkonstanten für verschiedene Exemplare desselben Kristalls vorausgesetzt. E. Wagner hat diese Frage an Steinsalz sehr verschiedenen Ursprunges geprüft und Übereinstimmung innerhalb der Meßfehler gefunden. In Lund hat man in den letzten Jahren relativ zu dem Moseleyschen Wert für Steinsalz, $d = 2{,}81400 \cdot 10^{-8}$ cm, die Gitterkonstanten von Kalkspat, Quarz, Gips, Zucker und Ferrocyankalium mit möglichst großer Genauigkeit bestimmt. Sämtliche so berechneten Gitterkonstanten gelten bei der Normaltemperatur von 18° C und haben meiner Ansicht nach den größten Anspruch auf relative Genauigkeit zueinander.

2. *Umrechnungstabellen.* In der Tab. 1 habe ich sämtliche im Lunder Institut berechneten Gitterkonstanten zusammengestellt.

Tabelle 1.

Kristall	Refl. Ebene	d bei 18° C	$\log 2\,d_{18°}$	lin. Ausd.-Koeff.	Autoren
Steinsalz	Spaltfläche	$2{,}81400 \cdot 10^{-8}$ cm	0,7503541 − 8	0,0000404	Moseley, Siegbahn, Jahrb. f. Rad. 1921. S. 2
Kalkspat	Spaltfläche	$3{,}02904 \cdot 10^{-8}$ cm	0,7823347 − 8	0,0000104	Siegbahn, Jahrb. Rad. 1921. S. 2
Quarz	Prismafläche	$4{,}24664 \cdot 10^{-8}$ cm	0,9290750 − 8	0,0000142	Siegbahn, Z. f. Phys. 9. S. 68. 192
Gips	Spaltfläche	$7{,}5776 \cdot 10^{-8}$ cm	1,1805620 − 8	0,000025	Hjalmar, Z. f. Phys. 1. S. 43. 192
Ferrocyankalium	Fläche 100	$8{,}408 \cdot 10^{-8}$ cm	1,2257227 − 8	—	Siegbahn, Ann. Phys. 59. S. 56. 191
Zucker	Fläche 100	$10{,}572 \cdot 10^{-8}$ cm	1,32512 − 8	—	Stenström, Ann. Phys. 57. S. 347. 191

Anmerkung: Nach Siegbahn konnte Ferrocyankalium nicht in der Güte wie Kalkspat erhalten werden. Deshalb ist auch hier die Genauigkeit von d nicht so groß wie beim Kalkspat.

In einer eigenen Spalte sind die linearen Ausdehnungskoeffizienten senkrecht zur Reflexionsebene angegeben, da zur Erhöhung der Meßgenauigkeit der Reflexionswinkel bzw. der Wellenlängen Temperatureinflüsse eliminiert werden müssen. Man hat für φ bei einer Temperatur von t^0 C den Wert φ_t, bei 18° C hätte man den Wert φ_{18} erhalten. Jetzt muß man aus φ_t den Wert φ_{18} ermitteln. Zu diesem Zweck ist nur $\log \sin \varphi_{18}$ nötig. Aus der Braggschen Beziehung hat man[1])

$$n\lambda = 2\,d_{18} \cdot \sin \varphi_{18}\,, \tag{1}$$

$$n\lambda = 2\,d_t \cdot \sin \varphi_t\,. \tag{2}$$

Bei $t = t^0 - 18^0$ und $k =$ linearer Ausdehnungskoeffizient des betreffenden Kristalls senkrecht zur Reflexionsebene ist:

$$d_t = d_{18}\,(1 + k\,\Delta t)\,. \tag{3}$$

Aus den Gleichungen (1), (2) und (3) folgt:

$$\log \sin \varphi_{18} = \log\,(1 + k\,\Delta t) + \log \sin \varphi_t\,.$$

Bei negativem Δt kann wegen der kleinen Größe von $k^2(\Delta t)^2$

$$\log\,(1 - k\,\Delta t) = -\log\,(1 + k\,\Delta t)$$

1) E. Hjalmar, Zeitschr. f. Phys. 15. S. 65. 1923.

gesetzt werden. Der Tab. 2 kann für Kalkspat, den ich zu meinen sämtlichen Aufnahmen als Analysator benutzte, $\log(1 + k\,\Delta t)$ für $\Delta t = \pm 10°$ C entnommen werden. Für Gips hat die gleiche Tabelle Hjalmar an anderer Stelle zusammengestellt.[1])

Tabelle 2.

Δt	$\log(1+k\cdot\Delta t)$	Δt	$\log(1+k\cdot\Delta t)$	Δt	$\log(1+k\cdot\Delta t)$	Δt	$\log(1+k\cdot\Delta t)$
0,2	0,00000087	2,8	0,00001260	5,4	0,00002432	8	0,00003604
0,4	0,00000174	3	0,00001346	5,6	0,00002519	8,2	0,00003691
0,6	0,00000260	3,2	0,00001433	5,8	0,00002606	8,4	0,00003778
0,8	0,00000347	3,4	0,00001520	6	0,00002693	8,6	0,00003865
1	0,00000434	3,6	0,00001606	6,2	0,00002780	8,8	0,00003995
1,2	0,00000565	3,8	0,00001737	6,4	0,00002910	9	0,00004082
1,4	0,00000652	4	0,00001824	6,6	0,00002997	9,2	0,00004169
1,6	0,00000739	4,2	0,00001911	6,8	0,00003083	9,4	0,00004256
1,8	0,00000825	4,4	0,00001977	7	0,00003170	9,6	0,00004343
2	0,00000912	4,6	0,00002084	7,2	0,00003257	9,8	0,00004430
2,2	0,00000999	4,8	0,00002171	7,4	0,00003344	10	0,00004517
2,4	0,00001086	5	0,00002258	7,6	0,00003431		
2,6	0,00001173	5,2	0,00002345	7,8	0,00003517		

Hier sei noch eine Tabelle hinzugefügt, die die Ermittelung des Reflexionswinkels bei Verwendung eines anderen Kristalls vereinfacht. Es sei z. B. eine Aufnahme einer Linie mit Kalkspat vorhanden. Die gleiche Wellenlänge soll mit Steinsalz erhalten werden. Es ist:

$$n\lambda = 2\,d_1 \sin\varphi_1\,, \tag{1}$$

$$n\lambda = 2\,d_2 \sin\varphi_2\,. \tag{2}$$

Bei $d_1 =$ Gitterkonstante vom Steinsalz, $d_2 =$ Gitterkonstante vom Kalkspat und $k = d_2/d_1$ folgt aus (1) und (2):

$$\log\sin\varphi_1 = \log k + \log\sin\varphi_2\,.$$

Die Werte für $\log k$ sind in der Tab. 3 zusammengestellt. Es stehen in den Vertikalreihen die Kristalle, mit denen eine Aufnahme gemacht werden soll und in den Horizontalreihen diejenigen, von denen eine Aufnahme bereits vorliegt.

Um jetzt auf den vorher beschriebenen Grundlagen Normalen bestimmen zu können, benötigt man Linien, die erstens genügend scharf sind, zweitens sollen ihre Wellenlängen mög-

1) E. Hjalmar, Zeitschr. f. Phys. 15. S. 65. 1923.

Tabelle 8.

Kristall	Steinsalz	Kalkspat	Quarz	Gips	Ferrocyankalium	Zucker
Steinsalz d_1	—	$\frac{d_1}{d_2}$	$\frac{d_1}{d_3}$	$\frac{d_1}{d_4}$	$\frac{d_1}{d_5}$	$\frac{d_1}{d_6}$
	—	0,9680194—1	0,8212791—1	0,5697921—1	0,5246314—1	0,4252341—
Kalkspat d_2	$\frac{d_2}{d_1}$	—	$\frac{d_2}{d_3}$	$\frac{d_2}{d_4}$	$\frac{d_2}{d_5}$	$\frac{d_2}{d_6}$
	0,0319806	—	0,8532597—1	0,6017727—1	0,5566120—1	0,4572147—
Quarz d_3	$\frac{d_3}{d_1}$	$\frac{d_3}{d_2}$	—	$\frac{d_3}{d_4}$	$\frac{d_3}{d_5}$	$\frac{d_3}{d_6}$
	0,1787209	0,1467403	—	0,7485130—1	0,7033523—1	0,6039550—
Gips d_4	$\frac{d_4}{d_1}$	$\frac{d_4}{d_2}$	$\frac{d_4}{d_3}$	—	$\frac{d_4}{d_5}$	$\frac{d_4}{d_6}$
	0,4302079	0,3982273	0,2514870	—	0,9548393—1	0,8554420—
Ferrocyankalium d_5	$\frac{d_5}{d_1}$	$\frac{d_5}{d_2}$	$\frac{d_5}{d_3}$	$\frac{d_5}{d_4}$	—	$\frac{d_5}{d_6}$
	0,4753686	0,4433880	0,2966477	0,0451607	—	0,9006027—
Zucker d_6	$\frac{d_6}{d_1}$	$\frac{d_6}{d_2}$	$\frac{d_6}{d_3}$	$\frac{d_6}{d_4}$	$\frac{d_6}{d_5}$	—
	0,5747659	0,5427853	0,3960450	0,1445580	0,0993973	—

lichst unabhängig von den Erzeugungsbedingungen sein und drittens müssen sie günstig zu den übrigen Linien liegen. Als Röntgennormale erster Ordnung eignet sich vorzüglich die $CuK\alpha_1$-Linie. Kupfer ist auch wegen seiner großen Wärmeleitfähigkeit sehr geeignet als Antikathodenmaterial, besonders für die in Pulverform aufgeriebenen Substanzen, deren Röntgenspektrum untersucht werden soll. $CuK\alpha_1$ ist bis jetzt sehr oft absolut bestimmt worden, vornehmlich von M. Siegbahn und seinen Mitarbeitern. Siegbahns letzten und wohl genauesten Wert der $CuK\alpha_1$-Linie

$$\lambda = 1537{,}30 \text{ X-E.}$$

habe ich als Normale erster Ordnung angenommen. Nach Übereinkunft mit A. Weber sind sämtliche im hiesigen Institut bis jetzt gemessenen Röntgenwellenlängen darauf bezogen worden. Um die verschiedenen relativen Messungen, denen vielleicht eine andere Normale zugrunde liegt, mit den eigenen vergleichbar zu machen, ist eine Umrechnung auf die Normale $\lambda = 1537{,}30$ X-E. nötig. Diese Umrechnung ermöglicht Tab. 4 sehr einfach. Sie beruht auf folgenden

Überlegungen: Die Wellenlänge der Normalen $CuK\alpha_1 = 1537{,}30$ X-E. sei λ_{CuN}, die der anderweitig benutzten Cu-Normale λ_{Cu}. Weiter sei eine Wellenlänge λ relativ zu λ_{Cu} gemessen und λ_X die auf λ_{CuN} umzurechnende Wellenlänge. Jeder auf der Platte gemessene Abstand der unbekannten Linie und der Cu-Normalen ist für alle angenommenen Werte der Normalen konstant. Es verändert sich also nur der Nullpunkt. Mit Hilfe des Abstandes Drehachse-Platte, der Braggschen Beziehung und dieser Änderung des Nullpunktes werden die Differenzen $\lambda - \lambda_X$ für $\lambda = 200$ bis 2500 X-E. berechnet. Rechts von den Wellenlängen stehen die Differenzen in hundertstel X-E. für $\lambda_{Cu} = 1537{,}30$ (also $\lambda_{Cu} > \lambda_{CuX}$) und links davon für $\lambda_{Cu} < 1537{,}30$ (also $\lambda_{Cu} < \lambda_{CuN}$). In der obersten Horizontalreihe sind die Unterschiede zwischen λ_{CuN} und λ_{Cu} in hundertstel X-E. angegeben. Die in Klammern beigefügten Wellenlängen geben den Übergang von einer Differenz $\lambda - \lambda_X$ zu einer anderen an. Je nachdem $\lambda_{CuN} > \lambda_{Cu}$ oder $\lambda_{CuN} < \lambda_{Cu}$ ist, wird die in der Tabelle gefundene Differenz zu der Wellenlänge addiert oder von ihr subtrahiert. Es kann auch jede Wellenlänge, die relativ zu einer beliebigen anderen Linie gemessen ist, an Hand der Tabelle auf 1537,30 X-E. bezogen werden. Dabei ist vor der oben nötigen Umrechnung noch aus der Tabelle der $CuK\alpha_1$-Wert zu ermitteln, der der anderen Bezugslinie entspricht. Die Tabelle läßt sogar eine Umrechnung auf eine ganz beliebige Normale zu.

Leider merkt man bei der Durchsicht der einzelnen gemachten Wellenlängenbestimmungen gar bald, daß es noch sehr an guten relativen Werten mangelt. Diese sind unbedingt notwendig, um die einzelnen Messungen miteinander vergleichbar zu machen. Zu diesem Zwecke müßte vor allen Dingen eine Normale erster Ordnung, z. B. der hier benutzte $CuK\alpha_1$-Wert = 1537,30 X-E. allgemein anerkannt werden. Dann kann man auch, wenn noch mehr relative, brauchbare Messungen vorhanden sind, Normalen zweiter Ordnung allgemein festlegen.

3. *Apparate und Versuchsanordnung.* Hier sei nur die neue verbesserte Form des Spektrographen beschrieben, da die theoretischen Überlegungen, nach denen es möglich ist, mit dieser Schneidenanordnung gegenüber den anderen Methoden gleichwertige Präzisionsmessungen zu machen,

Tabe

– 1537,30 +

5	4	3	2	1	Wellenlänge	1	2	3
6	5	3	2	1	200	1	2	3
6	5	3	2	1	500	1	2	3
6	5	3	2	1	1000	1	2	3
5 (1100)	4 (1100)	3	2	1	1500	1	2	3
5	4	3	2	1	2000	1	2	3
					2100			
5	4	3	2	1	2500	1	1 (2100)	2 (2100)

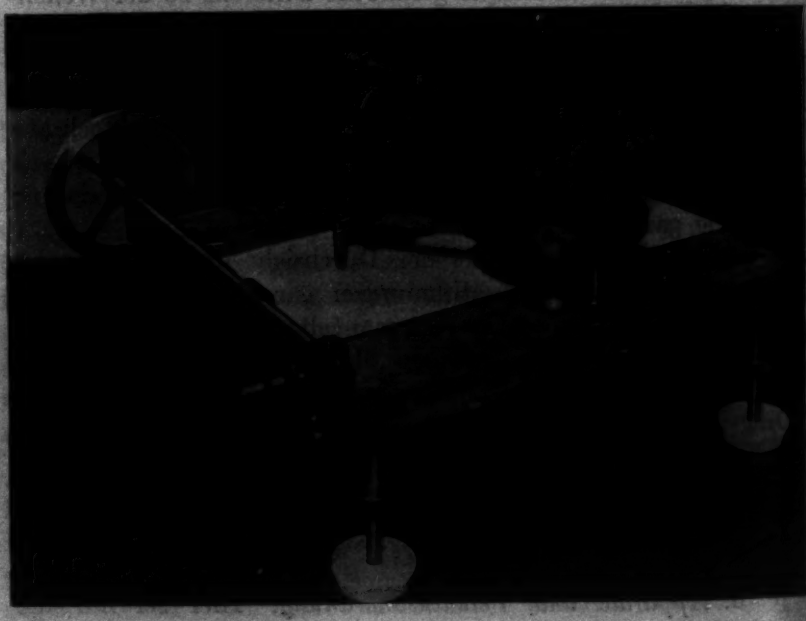


Fig. 1.

früher W. Vogel und A. Weber schon mitgeteilt haben. Der ganze Spektrograph ist aus Rotguß hergestellt und im

5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
6	7	8	9	10	11	12	13	14	16	16
5 (300)	7	7 (300)	9	10	11	12	13	14	16	16
5	6 (600)	7	8 (600)	9 (700)	11	11 (900)	13	13 (900)	15 (600)	16
5	6	7	8	9	10 (1100)	11	12 (1100)	13	14 (1200)	15 (1100)
4 (600)	5 (1600)	6 (1600)	7 (1600)	8 (1600)	9 (2000)	10 (1600)	11 (1600)	12 (1600)	13 (1600)	14 (1600) 13
4	5	6	6 (2100)	7 (2200)	8 (2200)	9 (2100)	10 (2100)	11 (2200)	12 (2100)	12 (2400)

hiesigen Institut gebaut. Platten-, Fernrohrhalter und die Drehscheibe für den Kristallschneidenhalter ruhen auf einem dreieckigen Untergestell (Fig. 1). Die Drehscheibe ist selbst noch in eine dicke Messingscheibe eingepaßt. Mittels einer Führungsnute ist auf dieser Drehscheibe ein Messingklotz verschiebbar angeordnet, der die Schneide und in einem Ansatz den Kristall trägt. Die auswechselbare Schneide besteht aus metallischem reinem Wolfram und ist unter einem Keilwinkel von etwa 90° geschliffen. Der Kristall wird unter Zwischenlage einer Korkscheibe durch eine Schraube leicht gegen seine Auflagefläche gedrückt. Der Schneidenhalter wird gut passend durch eine Bohrung in den Messingklotz eingeführt. Durch eine Mikrometerschraube von 0,005 mm Ganghöhe und eine daran befestigte Meßtrommel ist es möglich, die Schneide um meßbar kleine Entfernungen vor dem Kristall zu variieren. Der Kristall kann in der Horizontalen um 180° gedreht werden und auch in der Vertikalen, um gegebenenfalls die Webersche Neuerung anwenden zu können.[1]) Um diese beiden Drehungen genau ausführen zu können, sind zwei Kontrollspiegel angebracht. Auf das dreieckige Untergestell ist dann in ungefähr 15 cm Entfernung von der

1) A. Weber, Zeitschr. f. Phys. 4. S. 360. 1921.

Spektrographenachse der Plattenhalter aufgeschraubt. Die photographische Platte kommt auf einen Messingstab zu stehen und wird mittels vier Messingfedern festgedrückt. Um dann noch die Platte genau senkrecht zur Reflexionsebene des Kristalls stellen zu können, liegt ihre Schichtseite auf acht Stellschrauben auf. Während einer Aufnahme ist über den Plattenhalter ein schwarzer Blechkasten gedrückt, der zum Strahlendurchtritt auf der einen Seite einen mit dünnem Papier überklebten Ausschnitt hat. Hinter dem Plattenhalter ist der Fernrohrhalter befestigt. Das Fernrohr, das mit Gaussschem Okular versehen ist, kann an drei Stellen angeschraubt werden und dient zur Kontrolle der horizontalen und der vertikalen Kristalldrehung und zum Justieren der Schneide, des Kristalls und der Platte. Der ganze Spektrograph wird bei einer Aufnahme um die Drehachse langsam (etwa in einer Minute um 1°) geschwenkt. Zu diesem Zwecke wird er an ein Schneckengetriebe angekuppelt, das am Holzuntergestell des Spektrographen montiert ist und von einem umschaltbarem Elektromotor in Tätigkeit gesetzt wird. Die beiden Füße des Spektrographen gleiten dabei über eine geschliffene Glasplatte, unter der auf Papier beiderseits der Nullstellung im Abstand von immer 3° die Reflexionswinkel aufgezeichnet sind. Zu den eigenen Untersuchungen wandte ich die Vogelsche Neuerung an.

Um brauchbare Spektren zu bekommen, muß die Reflexionsfläche des Kristalls senkrecht zur Platte und deshalb die Schneide, die senkrecht zu dieser Fläche des Kristalls steht, parallel zur Platte sein. Demnach gestaltet sich die Justierung des Spektrographen kurz folgendermaßen: Es wird mittels eines feinen Lotes, eines kleinen Planspiegels und der acht Stellschrauben am Plattenhalter die Schneide und die photographische Platte, die beim Justieren durch eine geschliffene Glasplatte ersetzt ist, senkrecht zum Fernrohr gestellt. Darnach ist auch die Schneide parallel der photographischen Platte. Mit einem Rechtwinkelprisma und dem senkrecht zur Schneide stehenden Fernrohr wird die Reflexionsfläche des Kristalls senkrecht zur Platte justiert. An Stelle des Prismas tritt später ein oberflächenversilbertes Planspiegelchen, um während der Aufnahme die 180°-Drehung kontrollieren zu können. Durch eine Verstellschraube an der Seite des Kristall-

schneidenhalters ist es möglich, die Exzentrizität der Reflexionsfläche gegen die Spektrographenachse auf ein Minimum zu beschränken. Gleichzeitig wird die Breite des Spaltes eingestellt und mit dem Mikroskop gemessen.

Große Schwierigkeiten bereitete bei früheren Versuchen im hiesigen Institut die Herstellung einer betriebssicheren Röntgenröhre. Am besten bewährte sich damals eine Metallröhre. Zu meinen eigenen Untersuchungen wurde eine neue solche Röhre gebaut. Die eigentliche Röhre besteht aus einem Guß, der 80 Proz. Kupfer, 6 Proz. Zink, 7 Proz. Zinn und 7 Proz. Blei enthält. Durch diese Legierung ist ein schädlicher Austritt der Röntgenstrahlen durch das Metall wirksam unterbunden. Die nebenstehende Fig. 2 zeigt die Röhre. Die Kathode ist in einem Porzellanzylinder isoliert in den Entladungsraum eingeführt. Die Entfernung des Kathodenrohres von dem Metallstutzen an der Röhrenwandung darf nicht größer als 10 mm, aber auch nicht kleiner als 5 mm sein. Ist das Vakuum genügend hoch, so verhindert der Kathodenfall jede Entladung zwischen dem Kathodenrohr und dem Metallstutzen. Die eingeschliffene Antikathode, die die gleiche Metalllegierung wie das Röhrengehäuse hat, ist an ihrem oberen Ende zwecks Verkleinerung der wirksamen Höhe des Brennflecks nur in einem Winkel von 15° zum Strahlenaustritt geneigt.[1]) Als Fenster zum Strahlenaustritt ist eine Aluminiumfolie von 0,075 mm Dicke mit Pizein befestigt, das immer als Kittmittel verwendet wird. Der Mantel der Röhre und die Antikathode sind durch zueinander parallelgeschaltete Wasserleitungen, die Kathode dagegen zur Vermeidung eines Kurzschlusses durch ein isoliert stehende Wasserleitung gekühlt. Obwohl alle Metallteile vor dem Auspumpen mit Sodalösung gründlich ausgekocht und mit Alkohol nachgespült worden waren, so dauerte dennoch das erstmalige Auspumpen unter

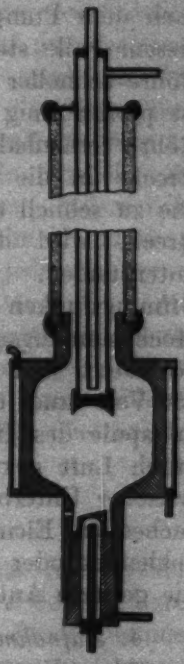


Fig. 2.

1) H. Seemann, Ann. d. Phys. 51. S. 391. 1916; 53. S. 461. 1917.

fortgesetztem Stromdurchgang mehrere Stunden, bis das Vakuum genügend hoch hielt. Es lösten sich aus der Metallwandung immer wieder Gasteilchen, die das Vakuum stark verringerten. Der Kitt- und Lötstellen wegen muß das Pumpenaggregat — Quecksilbertrommelpumpe von Gaede und Kapselpumpe — dauernd angeschlossen bleiben. Während des Betriebes härtet sich die Röhre von selbst. Es kommt soweit, daß die Röhre immer härtere Strahlen aussendet, bis schließlich nach dem Pumpen keine Entladung mehr hindurchgeht. In diesem Falle stellt man am besten die Kühlung ab, um die Röhre schneller wieder benutzen zu können. Der Brennfleck ist punktförmig gewählt. Um den Schließungsstrom von der Röhre fernzuhalten, ist eine dreiteilige Spitze-Platte-Funkenstrecke in die positive Hochspannungsleitung eingeschaltet. Die zu schnell eintretende Lichtbogenbildung in der Funkenstrecke wird durch einen energisch wirkenden Ventilator unterbunden. Die Gesamtfunkenstrecke setzt auch dem Öffnungsfunken noch ziemlichen Widerstand entgegen. Als Hochspannungsquelle dient ein 25 cm Induktor von Reiniger, Gebbert und Schall. Primärstrom ist 12—14 Amp. bei 150 Volt und der Sekundärstrom 2—5 Milliamp. Die Primärspule des Induktors wird während des Betriebes kräftig durch Luft gekühlt. Zur Unterbrechung wurde ein elektrolytischer Unterbrecher von Wehnelt benutzt. Die zu untersuchenden Elemente wurden entweder aufgelötet oder festgeklemmt oder auch — bei pulverförmiger Substanz — auf die geritzte Antikathode gerieben.

4. *Aufnahmen und Messungen.* Es wurden von 15 ausgewählten Elementen die stärksten Linien der K- und L-Serie im Bereich von 500—2000 X-E. aufgenommen. Um die Linien immer in der gleichen Höhe messen zu können, habe ich in der Mitte des Plattenhalterschlitzes einen dünnen Kupferdraht von 0,2 mm Dicke gespannt, der sich dann auf der Platte als heller Streifen abbildete. Ehe zu den eigentlichen Aufnahmen geschritten werden konnte, waren zahlreiche Vorversuche nötig. Unter diese fielen besonders Verbesserungen des Spektrographen und seiner Justierung. Die Exzentrizität der Reflexionsfläche gegen die Spektrographenachse wurde öfters mit einem Mikroskop mit Okularmikrometer gemessen. Je nachdem, welches Element auf der Antikathode war und wie groß der

Schwenkbereich des Spektrographen sein mußte, lag die Belichtungszeit zwischen $^1/_4$ und 8 Stunden, um eine doppelseitige Aufnahme lichtstark zu bekommen. Zur Ausmessung der Platten stand eine Teilmaschine des Institutes zur Verfügung. Der Faden des Einstellfernrohrs wurde aus Gründen, die später erörtert werden, auf die langwellige Kante des Schwärzungsmaximums jeder Linie eingestellt. Die Fehler der Mikrometerschraube der Teilmaschine, die anderweitig festgestellt wurden[1]), machten mehrere Messungen der einzelnen Linien nötig. So habe ich jede Linie achtmal gemessen und die so erhaltenen Abstände der Linienpaare gemittelt. Dadurch war es möglich, die Fehler, die durch die Krümmung der Linien und durch kleine Fehler in der 180°-Drehung bedingt sein können, auszuschalten. Es wurde versucht, die $CuK\alpha_1$-Linie absolut zu messen um zu sehen, mit welcher Genauigkeit solche Messungen mit der Schneidenmethode möglich sind. Zu diesem Zwecke wurde nach jeder Justierung des Spektrographen der Abstand Drehachse-Platte $= D$ mehrere Male gemessen und die Werte gemittelt. Vom Abstand a der Linienpaare wurde die volle Exzentrizität abgezogen und der so erhaltene Wert (a') halbiert. Dann war nach früheren Überlegungen, die von W. Vogel ausführlich beschrieben worden sind, der Reflexionswinkel:

$$\operatorname{tg} \cdot \varphi = \frac{a'}{D} \cdot$$

Nach der Braggschen Beziehung konnte jetzt jede Wellenlänge berechnet werden. Die Gitterkonstante d des benutzten Kalkspates gilt für die Normaltemperatur 18°. Die Aufnahmen mußten aber oft infolge der hohen Außentemperatur (Sommer 1923) bei 20—28° C gemacht werden. Diese Schwankungen waren noch von so großem Einfluß auf die Resultate, daß eine Umrechnung des Reflexionswinkels auf 18° C erforderlich war. Den Gang der Umrechnung und die dazu nötige Tab. 2 findet man in einem der vorhergehenden Abschnitte. Als Mittelwert aus den Absolutmessungen von $CuK\alpha_1$ ergab sich 1537,32 X-E. Im Vergleich zu Siegbahns neuester Bestimmung von $CuK\alpha_1 = 1537{,}302$ X-E. ist das wohl als befriedigendes Ergebnis zu bezeichnen. Zu 1537,32 X-E. wurden alle anderen

1) Eva Bidder, Diss. Bonn 1924.

Wellenlängen relativ bestimmt. Bei vielen Platten war die CuKα_1 mit aufgenommen, bei vielen aber nicht. Um aber auch Linien auf Platten ohne die CuKα_1-Linie relativ zu CuKα_1 = 1537,32 zu erhalten, wurden die bei den Absolutbestimmungen gemessenen Abstände Drehachse-Platte = D gemittelt. Es ergab sich hierbei für D der Wert 150,220 mm. Es kam vor, daß von den Relativbestimmungen einer Linie die einen von Platten mit der CuKα_1-Linie, die anderen von solchen ohne die Normale herrühren. Beide Arten von Relativmessungen zeigten gute Übereinstimmungen innerhalb der Meßfehler. In Tab. 5 sind die Wellenlängen mit ihren Reflexionswinkeln nach Elementen zusammengestellt. Bei Durchsicht aller Messungen erkennt man, daß die verschiedenen Messungen einer scharfen Linie Unterschiede bis zu 0,10 X-E., was auf der Platte einer Strecke von 0,008 mm entspricht, und diejenigen von diffusen Linien solche bis zu 0,20 X-E. (auf der

Tabelle 5.

29. Kupfer.

Platt.-Nr.	Linie	λ in X-E.	$\varphi_{18}°$	Platt.-Nr.	Linie	λ in X-E.	$\varphi_{18}°$
1	CuK α_1	1537,28	14° 41′ 59,5″	1	CuK α_2	1541,18	14° 44′ 16″
2		,31	14° 42′ 0,9″	2		,19	17,6″
3		,34	2″	3		,20	18″
4		,30	0,6″	4		,18	16″
5		,32	2″	5		,16	15,2″
6		,34	2″	6		,20	18″
7		,37	2,9″	7		,23	18,5″
8		,32	1,5″	8		,20	18″
12		,35	2,2″	11		,21	19,7″
11		,38	3,4″	12		,23	18,6″
17		,34	2″	17		,18	17″
18		,34	2″	18		,18	17″
25		,21	14° 41′ 57,2″	25		,08	12,3″
26		,31	14° 42′ 1″	26		,21	18″
Mittel Kα_1		1537,32	14° 42′ 1,5″	Mittel Kα_2		1541,19	14° 44′ 17,5″
1	CuK β_1	1389,37	13° 15′ 30″	8	CuK β_1	1389,41	13° 15′ 31,9″
2		,38	30,3″	11		,51	35″
3		,37	30″	17		,39	30,5″
4		,45	33,7″	18		,39	30,5″
5		,38	30,4″	25		,38	30″
6		,45	33,7″	26		,34	28,7″
7		,56	36,5″	Mittel Kβ_1		1389,41	13° 15′ 32″

Tabelle 5 (Fortsetzung).

26. Eisen.

Platt.-Nr.	Linie	λ in X-E.	$\varphi_{18}°$	Platt.-Nr.	Linie	λ in X-E.	$\varphi_{18}°$
9	FeK α_1	1932,39	18° 36′ 3,9″	9	FeK α_2	1936,57	18° 38′ 34,2″
10		,40	4,2″	10		,48	30,9″
Mittel Kα_1		1932,40	18° 36′ 4″	Mittel Kα_2		1936,53	18° 38′ 33″
9	FeK β_1	1752,88	16° 49′ 7,5″				
10		,86	7,1″				
Mittel Kβ_1		1752,87	16° 49′ 7,3″				

27. Kobalt.

Platt.-Nr.	Linie	λ in X-E.	$\varphi_{18}°$	Platt.-Nr.	Linie	λ in X-E.	$\varphi_{18}°$
19	CoK α_1	1785,32	17° 8′ 22,5″	19	CoK α_2	1789,49	17° 10′ 50,5″
20		,29	21″	20		,50	51,7″
Mittel Kα_1		1785,30	17° 8′ 22″	Mittel Kα_2		1789,50	17° 10′ 51,6″
19	CoK β_1	1617,16	15° 28′ 57″				
20		,14	56″				
Mittel Kβ_1		1617,15	15° 28′ 56″				

28. Nickel.

Platt.-Nr.	Linie	λ in X-E.	$\varphi_{18}°$	Platt.-Nr.	Linie	λ in X-E.	$\varphi_{18}°$
4	NiK α_1	1654,60	15° 51′ 0,5″	4	NiK α_2	1658,51	15° 53′ 19″
6		,63	1,8″	6		,47	17,7″
7		,60	0,8″	7		,49	18″
8		,65	2,6″	8		,53	19,8″
Mittel Kα_1		1654,62	15° 51′ 1,4″	Mittel Kα_2		1658,50	15° 53′ 18,6″
6	NiK β_1	1496,82	14° 18′ 17″				
8		,82	16,7″				
Mittel Kβ_1		1496,82	14° 18′ 16,9″				

Tabelle 5 (Fortsetzung).

30. Zink.

Platt.-Nr.	Linie	λ in X-E.	$\varphi_{18}°$	Platt.-Nr.	Linie	λ in X-E.	$\varphi_{18}°$
0	ZnK α_1	1432,13	13° 40′ 27″	7	ZnK α_2	1435,91	13° 42′ 39,6″
7		,02	23,3″	8		,92	39,9″
8		,00	22,6″	17		,87	38″
17		1431,99	21,7″	18		,90	39″
18		1432,02	23″	Mittel $K\alpha_2$		1435,90	13° 42′ 39″
25		1431,92	19,7″	17	ZnK β_1	1292,72	12° 19′ 15,4″
26		,99	22,2″	18		,73	15,5″
Mittel $K\alpha_1$		1432,00	13° 40′ 22,5″	Mittel $K\beta_1$		1292,72	12° 19′ 15,4″

46. Palladium.

1. Ordnung.

Platt.-Nr.	Linie	λ in X-E.	$\varphi_{18}°$	Platt.-Nr.	Linie	λ in X-E.	$\varphi_{18}°$
36	PdK α_1	584,24	5° 32′ 3,2″	36	PdK α_2	588,48	5° 34′ 28″
37		,24	3,3″	37		,46	27,4″
38		,21	2″	38		,47	28″
Mittel $K\alpha_1$		584,23	5° 32′ 3″	Mittel $K\alpha_2$		588,47	5° 34′ 28″
36	PdK β_1	519,68	4° 55′ 16″				
37		,60	13,2″				
38		,56	11,9″				
Mittel $K\beta_1$		519,63	4° 55′ 14″				

2. Ordnung.

36	PdK α_1	584,27	11° 7′ 17″	36	PdK α_2	588,64	11° 12′ 20,9″
37		,23	14,3″	37		,61	18″
38		,25	15,8″	38		,63	19,6″
Mittel $K\alpha_1$		584,25	11° 7′ 15,5″	Mittel $K\alpha_2$		588,63	11° 12′ 19,5″
36	PdK β_1	519,63	9° 52′ 40,8″				
37		,62	39,6″				
Mittel $K\beta_1$		519,62	9° 52′ 40″				

3. Ordnung.

37	PdK α_1	584,24	16° 49′ 2,1″	37	PdK α_2	588,53	16° 56′ 39,8″
38		,23	2″	38		,54	40″
Mittel $K\alpha_1$		584,23	16° 49′ 2″	Mittel $K\alpha_2$		588,54	16° 56′ 40″
37	PdK β_1	519,67	14° 54′ 44,7″				

Tabelle 5 (Fortsetzung).

47. Silber.

1. Ordnung.

Platt.-Nr.	Linie	λ in X-E.	$\varphi_{18}°$	Platt.-Nr.	Linie	λ in X-E.	$\varphi_{18}°$
13	AgK α_1	558,19	5° 17′ 12,2″	13	AgK α_2	562,49	5° 19′ 39,2″
14		,15	10,8″	14		,25	31,1″
15		,34	16,1″	15		,55	41,8″
27		,26	14,7″	27		,64	44,5″
28		,18	11,9″	28		,60	43″
Mittel $K\alpha_1$		558,22	5° 17′ 13″	Mittel $K\alpha_2$		562,51	5° 19′ 40″
13	AgK β_1	496,09	4° 41′ 49,7″				

2. Ordnung.

27	AgK α_1	558,24	10° 37′ 12,4″	27	AgK α_2	562,59	10° 42′ 13,4″
28		,16	6,7″	28		,52	9″
Mittel $K\alpha_1$		558,20	10° 37′ 8,5″	Mittel $K\alpha_2$		562,56	10° 42′ 11″

3. Ordnung.

27	AgK α_1	558,17	16° 2′ 45,6″	27	AgK α_2	562,56	16° 10′ 32,3″
28		,20	48,6″	28		,53	29,5″
Mittel $K\alpha_1$		558,18	16° 2′ 46,5″	Mittel $K\alpha_2$		562,55	16° 10′ 30″

48. Cadmium.

Platt.-Nr.	Linie	λ in X-E.	$\varphi_{18}°$	Platt.-Nr.	Linie	λ in X-E.	$\varphi_{18}°$
21	CdK α_1	533,97	5° 3′ 24,1″	21	CdK α_2	538,29	5° 5′ 51,7″
22		,96	24″	22		,29	51,8″
Mittel $K\alpha_1$		533,96	5° 3′ 24″	Mittel $K\alpha_2$		538,29	5° 5′ 51,8″
21	CdK β_1	474,17	4° 29′ 20,9″				
22		,13	19,7″				
Mittel $K\beta_1$		474,15	4° 29′ 20″				

Platte = 0,005 mm) aufweisen (z. B. $PbL\beta_{1,2}$). Um an Hand der in zweiter und dritter Ordnung gemessenen Linien über die Ungültigkeit der Braggschen Beziehung in höheren Ordnungen etwas aussagen zu können, wären noch mehr Aufnahmen in höheren Ordnungen nötig gewesen. Die Meßgenauigkeit gut einstellbarer Linien betrug 0,001—0,003 mm. Zur Erhöhung der Meßgenauigkeit ist vor allen Dingen die

Tabelle 5 (Fortsetzung).

50. Zinn.

Platt.-Nr.	Linie	λ in X-E.	$\varphi_{18}{}^0$
14	SnK α_1	489,48	4° 38′ 4″
15		,56	6,7″
12		,56	6,8″
11		,56	7″
21		,53	5,5″
22		,56	7″
23		,57	6,9″
27		,44	2,5″
Mittel Kα_1		489,53	4° 38′ 7″

Platt.-Nr.	Linie	λ in X-E.	$\varphi_{18}{}^0$
14	SnK α_2	493,78	4° 40′ 31″
15		,87	34″
12		,88	34,1″
11		,87	34,1″
23		,88	34,4″
27		,87	33,9″
Mittel Kα_2		493,86	4° 40′ 33,5″
11	SnK β_1	434,91	4° 7′ 0,6″
23		,94	1,5″
Mittel Kβ_1		434,92	4° 7′ 1″

76. Osmium.

Platt.-Nr.	Linie	λ in X-E.	$\varphi_{18}{}^0$
24	OsL α_2	1398,68	13° 20′ 55,7″
24	OsL α_1	1388,61	13° 15′ 3,8″
24	OsL β_1	1194,92	11° 22′ 33,1″

Platt.-Nr.	Linie	λ in X-E.	$\varphi_{18}{}^0$
24	OsL β_2	1168,86	11° 7′ 28,4″
24	OsL γ_1	1022,98	9° 43′ 18″

77. Iridium.

Platt.-Nr.	Linie	λ in X-E.	$\varphi_{18}{}^0$
34	IrL α_2	1359,86	12° 58′ 18,3″
35		,85	17,9″
Mittel Lα_2		1359,85	12° 58′ 17,9″
24	IrL α_1	1348,73	12° 51′ 49,5″
25		,67	47,4″
26		,74	49,9″
34		,70	48,4″
35		,73	49,5″
Mittel L α_1		1348,71	12° 51′ 48,8″

Platt.-Nr.	Linie	λ in X-E.	$\varphi_{18}{}^0$
24	IrL β_1	1155,23	10° 59′ 35,5″
26		,24	35,9″
34		,23	35,5″
35		,30	38″
Mittel Lβ_1		1155,25	10° 59′ 36,3″
34	IrL β_2	1133,29	10° 46′ 54,8″
35		,38	57″
Mittel Lβ_2		1133,34	10° 46′ 55,9″
34	IrL γ_1	988,85	9° 23′ 39,6″
35		,82	38,5″
Mittel L γ_1		988,84	9° 23′ 39″

Tabelle 5 (Fortsetzung).

78. Platin.

Platt.-Nr.	Linie	λ in X-E.	$\varphi_{18}°$	Platt.-Nr.	Linie	λ in X-E.	$\varphi_{18}°$
30	PtL α_2	1321,74	12° 36′ 7,4″	30	PtL $\beta_{2,3}$	1099,94	10° 27′ 39,5″
33		,65	4,2″	33		1100,07	43,4″
Mittel L α_2		1321,70	12° 36′ 5,8″	Mittel L $\beta_{2,3}$		1100,01	10° 27′ 41,4″
29	PtL α_1	1310,52	12° 29′ 36″	30	PtL γ_1	956,03	9° 4′ 47,5″
30		,40	31,8″	33		,10	49,9″
33		,44	32,2″	Mittel L γ_1		956,07	9° 4′ 48,6″
Mittel L α_1		1310,48	12° 29′ 33,3″				
30	PtL β_1	1117,49	10° 37′ 47,3″				
33		,41	44,6″				
Mittel L β_1		1117,45	10° 37′ 45,9″				

79. Gold.

Platt.-Nr.	Linie	λ in X-E.	$\varphi_{18}°$	Platt.-Nr.	Linie	λ in X-E.	$\varphi_{18}°$
11	AuL α_2	1285,30	12° 14′ 56,9″	11	AuL β_1	1081,37	10° 16′ 56,7″
12		,32	57,6″	12		,40	57,8″
Mittel L α_2		1285,31	12° 14′ 57,3″	16		,43	58,8″
11	AuL α_1	1274,08	12° 8′ 26,1″	Mittel L β_1		1081,40	10° 16′ 57,8″
12		,00	23,3″	11	AuL β_2	1068,15	10° 9′ 19,4″
16		,10	26,8″	12		,12	18,8″
Mittel L α_1		1274,06	12° 8′ 25,4″	16		,30	24,5″
				Mittel L β_2		1068,19	10° 9′ 20,5″
				11	AuL γ_1	924,99	8° 46′ 57,6″

Verminderung der Linienbreite von Bedeutung. So habe ich bei einer Spaltbreite von 0,010 mm eine Breite der $CuK\alpha_1$-Linie von 0,025 mm gemessen. Der Abstand der $CuK\alpha$-Dublettlinien beträgt 0,105 mm. Dies entspricht einer Wellenlängendifferenz von etwa 4 X-E. Darnach ist die Linienbreite von $CuK\alpha_1$ etwa 1 X-E. Sie konnte auf 0,001 mm genau gemessen werden. Also findet man die Lage der $CuK\alpha_1$-Linie auf 0,04 X-E. genau. Bei der Schneidenmethode ist noch eine Verbreiterung der Linien nach kurzen Wellenlängen zu berücksichtigen. Sie ist bedingt durch das Eindringen der Strahlen in den Kristall und zum kleineren Teil durch

Tabelle 5 (Fortsetzung).

82. Blei.

Platt.-Nr.	Linie	λ in X-E.	$\varphi_{18}°$
11	PbL α_2	1184,24	11° 16′ 22,2″
12		,31	24,7″
Mittel L α_2		1184,28	11° 16′ 23,4″
3	PbL α_1	1172,78	11° 9′ 44,4″
4		,69	41,2″
5		,71	42″
6		,74	43″
7		,70	41,7″
8		,72	42,6″
11		,75	43,5″
12		,71	42″
24		,64	39,4″
27		,73	42,6″
31		,65	39,6″
32		,68	40,9″
34		,65	39,7″
35	PbL α_1	1172,68	11° 9′ 40,8″
Mittel L α_1		1172,70	11° 9′ 41,7″
4	PbL $\beta_{1,2}$	980,70	9° 18′ 54,2″
6		,73	59,5″
7		,66	57,6″
8		,57	53,8″
11		,59	54,4″
12		,68	57,5″
24		,50	51,5″
27		,63	56″
31		,51	51,7″
32		,59	54,5″
34		,43	48,9″
35		,58	54,2″
Mittel L $\beta_{1,2}$		980,60	9° 18′ 54,7″
6	PbL γ_1	837,75	7° 56′ 55,1″
12		,79	56,3″
11		,81	56,9″
Mittel L γ_1		837,78	7° 56′ 56,1″

83. Wismut.

Platt.-Nr.	Linie	λ in X-E.	$\varphi_{18}°$
31	BiL α_2	1153,62	10° 58′ 39,7″
32		,65	40,6″
Mittel L α_2		1153,64	10° 58′ 40,1″
31	BiL α_1	1141,65	10° 51′ 44,6″
32		,59	42,5″
Mittel L α_1		1141,62	10° 51′ 43,6″
31	BiL β_2	953,54	9° 3′ 21,6″
32		,61	24″
Mittel L β_2		953,58	9° 3′ 22,8″
31	BiL β_1	949,62	9° 1′ 6,5″
32		,63	6,8″
Mittel L β_1		949,63	9° 1′ 6,8″
31	BiL γ_1	811,46	7° 41′ 51,8″
32		,34	47,6″
Mittel L γ_1		811,40	7° 41′ 49,7″

das Durchdringen der Schneide. Letztere Verbreiterung kann bei einigermaßen engem Spalt und einer Schneide, deren geschliffene Schneidenflächen einen Winkel von etwa 90° einschließen, ganz aufgehoben werden. Ist diese Art der Ver-

breiterung bei weitem Spalt noch da, dann liegt sie unterhalb der Meßgenauigkeit und kann vernachlässigt werden. Die Verbreiterung, die auf dem Eindringen der Strahlen in den Kristall beruht, nimmt mit abnehmender Wellenlänge zu und ist in der Dissertation von A. Weber eingehend behandelt worden. Bei den eigenen Resultaten zeigten die Linien $PbL\beta_{1,2}$ und $PtL\beta_{2,3}$ eine größere Verbreiterung als ihrer Härte zukommt. Nur bei $CuK\alpha_1$ erhielt ich bei sehr engem Spalt die theoretisch zu erwartende Breite, die ein wenig mehr als die doppelte Spaltbreite betrug. Die langwellige Kante der Linien ist immer sehr scharf abgebildet.

Um dies deutlich feststellen zu können, habe ich einige Linien vergrößert. Aus der beigefügten Vergrößerung erkennt man deutlich einmal die große Schärfe der K-Linien (Fig. 3, Taf. II) und andererseits aus Fig. 4 (Taf. II), wie die Verbreiterung der Linien nach kurzen Wellenlängen zunimmt. Aus diesen Gründen mußten sämtliche Linien auf die langwellige Kante des Schwärzungsmaximums eingestellt werden, um die richtige Linienlage messen zu können.

5. *Vergleich mit früheren Beobachtungen, Fehlerquellen und Folgerungen.* Um die eigenen relativen Messungen richtig bewerten zu können, ist ein Vergleich mit denjenigen anderer Autoren notwendig. Damit mehr Einheit in die Bezugslinien kommt, habe ich mich, wie früher schon erwähnt, mit A. Weber dahin geeinigt, allen von uns im hiesigen Institut gemachten Messungen den Wert der $CuK\alpha_1$-Linie $\lambda = 1537{,}30$ X-E. zugrundezulegen. Auf diesen Wert sind in der Tab. 6 die Wellenlängen von Weber und mir nach Tab. 4 umgerechnet. Weiter sind die neuesten Werte aus dem Lunder Institut dabei. Den Niveauwerten, die nach eigenen Messungen bestimmt sind, liegt der Paschensche Wert der Rydberg-Ritzschen Konstanten $R = 109734\ \mathrm{cm}^{-1}$ (log 5,0403581) zugrunde. In den beiden letzten Spalten sind noch die Differenzen zwischen meinen Werten und den von M. Siegbahn einerseits ($\Delta_S\lambda$) und den von A. Weber andererseits ($\Delta_W\lambda$) hinzugefügt. Während die Differenzen zwischen den eigenen und den Weberschen Messungen oft innerhalb der Meßfehler liegen, ist dies bei der L-Serie im Vergleich zu den Costerschen Messungen nicht der Fall. Hier herrscht eine mittlere Differenz von 0,48 X-E. Es scheint sich also zu bewahrheiten, was

Tabelle 6.

Ordn.-Zahl des Elem.	Linie	Wellenlängen			Niveauwerte		$\Delta_S\lambda$	$\Delta_W\lambda$	
		Lang	Siegbahn	Weber	ν/R	$\sqrt{\nu/R}$			
26	FeK α_1	1932,38	SD 1932,30	1932,28	471,58	21,716	+ 0,08	+ 0,10	
	α_2	1936,51	SD 1936,51	1936,20	470,57	21,693	0,0	+ 0,31	
	β_1	1752,85	SD 1752,72	1753,21	519,88	22,801	+ 0,13	+ 0,36	
27	CoK α_1	1785,28	SD 1785,28	—	510,44	22,593	0,0	—	
	α_2	1789,48	SD 1789,56	—	509,24	22,566	− 0,08	—	
	β_1	1617,13	SD 1617,13	—	563,51	23,738	0,0	—	
28	NiK α_1	1654,60	SD 1654,61	—	550,75	23,467	− 0,01	—	
	α_2	1658,48	SD 1658,54	—	549,46	23,441	− 0,06	—	
	β_1	1496,80	SD 1497,03	—	608,81	24,674	− 0,23	—	
29	CuK α_1	1537,30	SD 1537,302	1537,30	592,75	24,347	—	—	
	α_2	1541,17	SD 1541,16	1541,18	591,27	24,316	+ 0,01	− 0,01	
	β_1	1389,39	SD 1389,33	1389,33	655,88	25,610	+ 0,06	+ 0,06	
30	ZnK α_1	1431,98	SD 1432,06	1432,03	636,37	25,226	− 0,08	− 0,05	
	α_2	1435,88	SD 1435,87	1435,96	634,64	25,192	+ 0,01	− 0,08	
	β_1	1292,70	SD 1292,71	1292,65	704,94	26,551	− 0,01	+ 0,05	
46	PdK α_1	584,21	L 584,21	—	1559,82	39,495	0,0	—	1. Ordnung
	α_2	588,45	L 588,60	—	1548,59	39,352	− 0,15	—	
	β_1	519,61	L 519,48	—	1753,76	41,878	+ 0,13	—	
	PdK α_1	584,23	—	—	1559,79	39,494	—	—	2. Ordnung
	α_2	588,61	—	—	1548,18	39,348	—	—	
	β_1	519,60	—	—	1753,78	41,878	—	—	
	PdK α_1	584,21	—	—	1559,82	39,495	—	—	3. Ordnung
	α_2	588,52	—	—	1548,41	39,350	—	—	
	β_1	519,65	—	—	1753,62	41,876	—	—	
47	AgK α_1	558,20	L 558,16	558,02	1632,53	40,405	+ 0,04	+ 0,18	1. Ordnung
	α_2	562,49	L 562,59	562,31	1620,07	40,250	− 0,10	+ 0,18	
	β_1	496,07	L 495,85	—	1836,98	42,860	+ 0,21	—	
	AgK α_1	558,18	—	558,18	1632,57	40,405	—	0,0	2. Ordnung
	α_2	562,54	—	562,27	1619,92	40,248	—	+ 0,27	
	AgK α_1	558,16	—	—	1632,63	40,406	—	—	3. Ordnung
	α_2	562,53	—	—	1619,94	40,248	—	—	
48	CdK α_1	533,94	L 533,89	—	1706,69	41,312	+ 0,05	—	
	α_2	538,27	L 538,32	—	1692,96	41,146	+ 0,05	—	
	β_1	474,13	L 474,09	—	1921,97	43,840	+ 0,04	—	
50	SnK α_1	489,51	L 489,41	489,68	1861,60	43,146	+ 0,10	− 0,17	
	α_2	493,84	L 493,88	493,83	1845,27	42,957	+ 0,04	+ 0,01	
	β_1	434,90	L 434,25	434,63	2095,35	45,775	+ 0,65	+ 0,27	
76	OsL α_2	1398,66	C 1398,20	—	651,53	25,525	+ 0,46	—	
	α_1	1388,59	C 1388,16	—	656,26	25,617	+ 0,44	—	
	β_1	1194,90	C 1194,59	—	762,63	27,616	+ 0,31	—	
	β_2	1168,84	C 1168,38	—	779,64	27,922	+ 0,46	—	
	γ_1	1022,96	C 1022,47	—	890,32	29,847	+ 0,49	—	
77	JrL α_2	1359,83	C 1359,39	—	670,14	25,887	+ 0,44	—	
	α_1	1348,69	C 1348,34	—	675,67	25,994	+ 0,35	—	
	β_1	1155,23	C 1154,95	—	788,82	28,086	+ 0,28	—	
	β_2	1133,32	C 1132,87	—	804,07	28,356	+ 0,45	—	
	γ_1	988,82	C 988,41	—	921,57	30,357	+ 0,41	—	

SD = Siegbahn-Dolejsek; L = Leide; C = Coster.

Tabelle 6 (Fortsetzung).

Ordn.-Zahl des Elem.	Linie	Wellenlängen			Niveauwerte		$\Delta_s\lambda$	$\Delta_w\lambda$
		Lang	Siegbahn	Weber	ν/R	$\sqrt{\nu/R}$		
78	PtL α_2	1321,68	C 1321,21	1321,50	689,48	26,258	+ 0,47	+ 0,18
	α_1	1310,46	C 1310,08	1310,30	695,38	26,370	+ 0,38	+ 0,16
	β_1	1117,43	C 1117,22	1117,42	815,50	28,557	+ 0,21	+ 0,01
	$\beta_{2,3}$	1099,99	C 1099,50	1099,98	828,43	28,783	+ 0,49	+ 0,01
	γ_1	956,05	C 955,45	956,05	953,16	30,873	+ 0,60	0,0
79	AuL α_2	1285,29	C 1284,89	—	709,00	26,627	+ 0,60	—
	α_1	1274,04	C 1273,55	—	715,26	26,744	+ 0,49	—
	β_1	1081,38	C 1080,93	—	842,69	29,029	+ 0,45	—
	β_2	1068,17	C 1067,75	—	853,11	29,208	+ 0,42	—
	γ_1	924,97	C 924,37	—	985,19	31,388	+ 0,60	—
82	PbL α_2	1184,26	C 1183,52	1184,12	769,48	27,740	+ 0,74	+ 0,14
	α_1	1172,68	C 1172,02	1172,51	777,08	27,876	+ 0,66	+ 0,17
	$\beta_{1,3}$	980,58	C 979,90	980,72	929,37	30,485	+ 0,68	− 0,14
	γ_1	837,76	C 837,08	837,76	1087,74	32,981	+ 0,68	0,0
83	BiL α_2	1153,62	C 1153,30	—	789,92	28,106	+ 0,32	—
	α_1	1141,60	C 1141,15	—	798,24	28,253	+ 0,45	—
	β_2	953,56	C 952,93	—	955,65	30,914	+ 0,63	—
	β_1	949,61	C 949,30	—	959,63	30,978	+ 0,31	—
	γ_1	811,38	C 810,65	—	1123,14	33,513	+ 0,73	—

schon A. Weber an Hand seiner Untersuchungen in bezug auf die Braggsche Methode ausgeführt hat. Auch A. Sommerfeld erwähnt in der letzten Auflage seines Buches „Atombau und Spektrallinien" die Nachteile der Braggschen Methode. Es müssen also die Strahlen dort eine größere Eindringungstiefe in den benutzten Kristall haben, als bisher angenommen wurde. Auf diese Weise kommt eine Linienverlagerung zustande. Es ist nicht zu verkennen, daß die von Siegbahn benutzte Spektrographenanordnung viele sehr große Vorzüge gegenüber der Schneidenmethode besitzt. Was aber die Liniendefinition anbelangt, so steht erstere der letzteren weit nach. Eine Einstellung der Linien auf die langwellige Kante ist wegen der Verschleierung der Linienverbreiterung dort nicht möglich. Es kann Siegbahn deshalb immer nur auf die Mitte einstellen. Die vermutete Verschleierung steht auch mit den von A. Weber erhaltenen Schwärzungskurven im Einklang. Siegbahn stellte bei seinen letzten Messungen fest, daß es ihm möglich war, die Lage der $CuK\alpha_1$-Linie bei einer Spaltbreite von 0,025 mm, einem Abstand der Dublettlinien von 0,25 und einer Meßgenauigkeit von 0,001 mm auf 0,016 X-E.

genau zu bestimmen. Er hält es nicht für ausgeschlossen, mit noch besseren Kristallen als Kalkspat eine etwas höhere Genauigkeit zu erzielen. Nach den neuesten röntgenspektroskopischen Messungen kann bei absoluten Messungen die erreichte Genauigkeit wohl schwerlich noch weit überschritten werden. Es scheint vielmehr, wie einst bei der älteren Spektroskopie des langwelligen Gebietes, der Fall zu sein, daß mit relativen Messungen nach den verschiedenen Methoden augenblicklich weiter zu kommen ist. Außer der Normalen erster Ordnung müßten dann noch eine größere Anzahl Normalen zweiter Ordnung geschaffen werden. Nach den eigenen Messungen eignen sich schon dazu die $ZnK\alpha_1$, $AgK\alpha_1$- und die $PtL\alpha_1$-Linien. Ist einmal ein solches System da, dann fällt die Benutzung des Reflexionswinkels und der Gitterkonstante bei der Auswertung der Wellenlängen weg.

6. *Zusammenfassung.* Es werden eingehend die Vorbedingungen zur Einführung eines Normalensystems in der Röntgenspektroskopie geschildert. Gleichzeitig wird es ermöglicht, an Hand einer Tabelle relative Messungen, die auf eine andere Normale bezogen sind, auf die hier benutzte Normale $CuK\alpha_1 = 1537{,}30$ X-E. umzurechnen. So können sämtliche Relativmessungen miteinander vergleichbar gemacht werden. Es wird auf die Notwendigkeit eines Systems von Normalen zweiter Ordnung hingewiesen. Dann folgen die eigenen mit der Seemannschen Methode erhaltenen Resultate, die zuletzt noch mit den wichtigsten Bestimmungen anderer Autoren verglichen werden. Die Untersuchungen lassen den Schluß zu, daß man augenblicklich auf diesem Gebiete mit relativen Messungen weiter kommt als mit absoluten.

Bonn, Physik. Institut der Universität, im Juli 1924.

(Eingegangen 31. Juli 1924.)

4. *Der Dopplereffekt an Kanalstrahlen des Wasserstoffs. Nachtrag;* *von Hermann Krefft.*

Im Nachtrag zum Auszug aus der Münchner Dissertation des Verfassers[1]) seien hier ergänzende Angaben über den Dopplereffekt von H_β gemacht.

1. Der Dopplereffekt im Pinsel.

Die Versuchsbedingungen sind § 8 der erwähnten Arbeit zu entnehmen. Im Kanalrohr befindet sich reiner Wasserstoff, der Pinsel wird im Winkel von 45° anvisiert. Das Rohr hat eine lichte Weite von 38 mm. Die bis zum Ort der Aufnahme von einem positiv geladenen Teilchen im Kathodenfall durchlaufene Potentialdifferenz V_a wurde aus dem Lo Surdo-Effekt berechnet. Dieser liefert das elektrische Feld im Kathodenfall; durch Integration erhält man die Potentialdifferenz V_a zwischen Kathode und einem Punkt im Pinsel in der Entfernung a von der Kathode. Die durchlaufende Potentialdifferenz V_x ergibt sich als Differenz zwischen dem Kathodenfall V_k und V_a. Hierbei wurde mit Rücksicht auf die größten Geschwindigkeiten, die elektromagnetisch in der Atomparabel des Wasserstoffs gemessen wurden, V_k zu 80 Proz. der Entladungsspannung V angenommen. In Tab. 1 bedeutet außerdem:

J die Stromstärke in Milliampere,

p_E den Druck im Entladungsraum in 10^{-3} mm,

v_{max} die größte Geschwindigkeit im Dopplereffekt,

v_1 die Geschwindigkeit des langsamen Maximums,

v_2 die Geschwindigkeit des schnellen Maximums,

} in 10^8 cm/sec.

V_{max} die der Geschwindigkeit v_{max} entsprechende beschleunigte Spannung,

a den Abstand des Ortes der Aufnahme von der Kathode.

1) H. Krefft, Ann. d. Phys. 75. S. 75. 1924.

Tabelle 1.

Dopplereffekt von H_β im Pinsel.

Nr.	Stromart	V	J	p_E	a mm	v_1	v_2	v_{max}	V_{max}	V_a	V_{max}/V_a
85a	Influenzmaschine Induktor	47000	1,5	36	0	0,48	0,95	1,74	15700	37600	0,42
85b		47000	1,5	36	6,5	0,48	—	1,43	10600	26800	0,40
85c		47000	1,5	36	16,4	0,48	—	1,21	7600	14400	0,53
22b		47000	1,5	36	—	0,66	—	1,75	15900	37600	0,42
80a		33000	1,5	33	0	0,48	0,95	1,71	15200	26400	0,58
82b		33000	1,5	33	23	0,32	—	0,63	2060	—	—
82f		33000	1,5	33	39	—	—	0,41	880	—	—
41c		33000	1,5	33,5	—	0,60	—	1,72	15400	26400	0,58
82d		16000	1,5	41	0	0,42	—	0,98	5000	12800	0,39
82c		16000	1,5	41	23	0,24	—	0,60	1860	—	—
82e		16000	1,5	41	39	—	—	0,31	500	—	—

Das Kanalrohr wurde teils mit Gleichstrom, teils mit Wechselstrom betrieben. Bei den Aufnahmen mit Gleichstrom läßt sich die durchlaufene Potentialdifferenz nicht angeben, da der Abstand a von der Kathode zu groß ist. Die Dopplereffekte Nr. 22b und 41c sind hinter der Kathode aufgenommen.

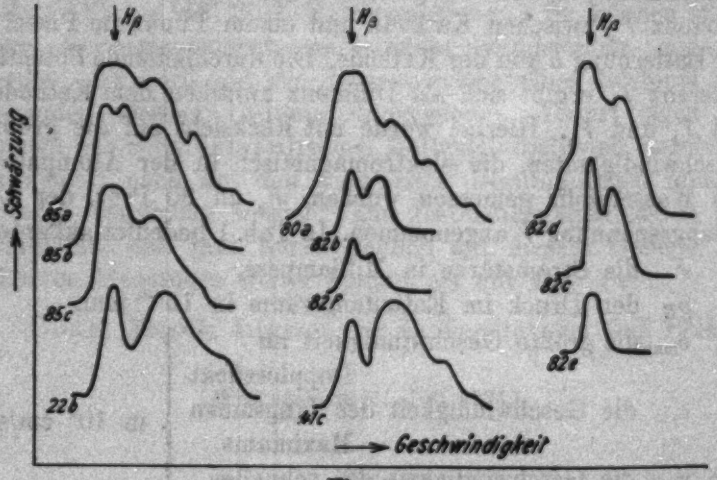


Fig. 1.

Die Hartmannschen Photometerkurven dieser Aufnahmen sind in Fig. 1 zusammengestellt. Die ruhende Intensität ist durch das elektrische Feld verbreitert; an der Kathode besitzt der Dopplereffekt von H_β bereits die bekannten zwei Maxima.

Das Minimum zwischen ruhender und bewegter Intensität ist immer vorhanden. Wie das Verhältnis V_{max}/V_0 in Tab. 1 zeigt, entspricht an jedem Orte vor der Kathode die Maximalgeschwindigkeit der durchlaufenen Spannung in derselben Weise wie hinter der Kathode.

Jedoch ist die Intensitätsverteilung des Dopplereffekts unmittelbar vor der Kathode nicht dieselbe wie in größerer Entfernung hinter ihr, wie aus dem Vergleich der Photometerkurven 85a mit 22b und 80a mit 41c ersichtlich ist. Vor der Kathode sind die größeren Geschwindigkeiten verhältnismäßig schwächer, daher sind hier die Geschwindigkeiten der beiden Schwärzungsmaxima kleiner als hinter der Kathode. Wahrscheinlich befindet sich der Kanalstrahl an der Kathode noch nicht im Gleichgewicht.

Tabelle 2.

Lo Surdo-Effekt.

Influenzmaschine H_7 $V = 33000$ Volt		Induktor H_8 $V = 47000$ Volt	
a mm	$\mathfrak{E}$ in Volt/cm	a mm	$\mathfrak{E}$ in Volt/cm
0	—	0	—
1	13600	1,15	16900
2	14100	1,93	17300
3	14100	3,85	17300
4	13600	5,77	16100
5	13600	7,69	15000
7	12600	9,62	13900
9	10850	11,54	11300
11	9100	13,45	9700
13	7600		
15	6600		
17	6000		
19	4000		

Die Ausmessung des Lo Surdo-Effekts an H_7 und H_8 ergab die in Tab. 2 angegebenen Feldstärken. Fig. 2 gibt nach den Werten dieser Tabelle den Verlauf des elektrischen Feldes vor der Kathode wieder; die Abszissenachse fällt mit der Kathodenoberfläche zusammen.

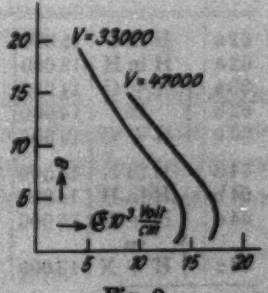


Fig. 2.

Die Komponenten der elektrischen Aufspaltung sind bei Betrieb mit Induktor ebenso scharf wie bei Betrieb mit Influenzmaschine. Auch im ersteren Falle besteht also im Kathodenfall ein stationäres elektrisches Feld.

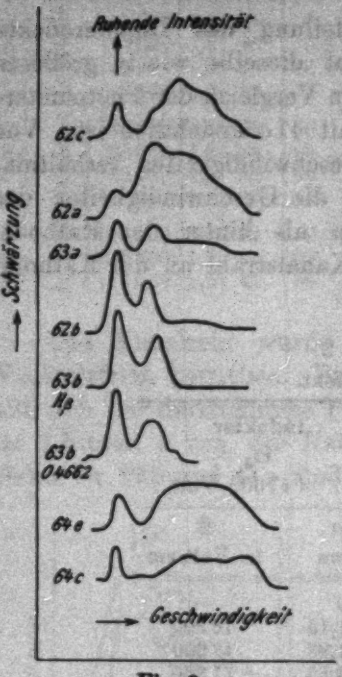


Fig. 3.

2. Zusatz von Sauerstoff und Stickstoff zum Wasserstoff im Entladungsraum.

Die Versuchsbedingungen dieser Aufnahmen sind Tab. 3, alles weitere der oben genannten Arbeit[1]) zu entnehmen. Die kleinste Geschwindigkeit im Dopplereffekt ist mit v_{min} bezeichnet, p_B ist der Druck im Beobachtungsraum in 10^{-3} mm. In Fig. 3 sind die mit dem Hartmannschen Photometer an H_β ausgemessenen Schwärzungskurven zusammengestellt.

Bereits in Aufnahme 62a macht sich infolge ungenügender Trennung eine Abwanderung der Geschwindigkeiten des Dopplereffekts nach kleineren Werten bemerkbar. Je größer der Sauerstoff-

Tabelle 3.

Zusatz von Sauerstoff und Stickstoff im Entladungsraum.

Nr.	Gas	V in Volt	Mischungsverhältnis H:O od. H:N	p_B $\cdot 10^{-3}$ mm	v_{min} $\cdot 10^5 \frac{cm}{sec}$	v_1 $\cdot 10^5 \frac{cm}{sec}$	v_{max} $\cdot 10^5 \frac{cm}{sec}$
62a	H in O	15000	7,5 : 1	50	0,07	0,34	1,19
62c	H in H	13000	—	6	0,21	0,54	1,14
63a	H + O	14000	3 : 1	3	0,15	0,32	1,00
62b	in	14000	11 : 10	6	0,12	0,26	0,93
63b	H + O	14500	1 : 2,6	1,5	0,12	0,33	0,51
64d	H in N	14500	13 : 1	24	0,14	0,48	1,19
64b	H in H	14000	—	5	0,19	0,53	1,10
64e	H + N	15000	11 : 13	4	0,22	—	1,25
64c	in H + N	18000	1 : 5	3	—	—	1,27

1) H. Krefft, Ann. d. Phys. 75. S. 75. § 7. 1924.

zusatz wird, um so kleiner wird der Geschwindigkeitsbereich, auf welchen sich der Dopplereffekt beschränkt. Das Minimum zwischen ruhender und bewegter Intensität ist immer vorhanden. Auf Aufnahme 63b hat die Sauerstoff-Funkenlinie 4662, bei der ein zweites schnelles Maximum angedeutet ist, einen ebenso großen Dopplereffekt wie H_β. Die ausgemessenen Geschwindigkeiten sind Tab. 4 zu entnehmen.

Tabelle 4.

p_{E_O} = Sauerstoff-Partialdruck.

p_{E_H} = Wasserstoff-Partialdruck.

Nr.	Linie	V	J	p_{E_O}	p_{E_H}	p_E	v_{min}	v_1	v_2	v_{max}
63b	H_β	14500	1,3	10,5	4	1,5	0,12	0,33	—	0,51
	4662	14500	1,3	10,5	4	1,5	—	0,277	0,43	0,49

Diese Übereinstimmung legt die Vermutung nahe, daß Wasserstoff und Sauerstoff als gemeinsames Komplex im Kathodenfall beschleunigt wurden, um hinter der Kathode zu zerfallen. Bei Annahme eines Komplexes H_2O würden sich aus dem Maximaleffekt der Sauerstofflinie beschleunigende Spannungen ergeben, die für eine und zwei Ladungen in Tab. 5 angegeben

Tabelle 5.

Aufnahme 63b, Linie 4662.

V	Aus dem Maximaleffekt berechnete Spannungen bei Annahme von:	
	$\frac{e}{m} = \frac{9650}{18}$	$\frac{e}{m} = 2.\frac{9650}{18}$
14500	22500	11250

sind. Die Annahme eines zweifach geladenen H_2O-Moleküls wäre notwendig. Solche großen Geschwindigkeiten an den Funkenlinien des Sauerstoffs und Stickstoffs wurden am reinen Gas von Wilsar[1]) und Saxén[2]) beobachtet. Die Werte der

1) H. Wilsar, Ann. d. Phys. 39. S. 1251. 1912.
2) B. Saxén, Ann. d. Phys. 38. S. 888. 1912.

Tab. 6, die der Arbeit von Wilsar entnommen sind, stimmen annähernd überein mit den Werten von Tab. 5.

Tabelle 6.

Nach H. Wilsar, Linie 4591.

V	Aus dem Maximaleffekt berechnete Spannungen bei Annahme von:	
	$\frac{e}{m} = \frac{9650}{16}$	$\frac{e}{m} = 2 \cdot \frac{9650}{16}$
13000	17420	8710
15000	26400	18200

Bei Zusatz von Stickstoff bleibt der ganze Geschwindigkeitsbereich des Dopplereffekts und das Minimum zwischen ruhender und bewegter Intensität wie bei reinem Wasserstoff erhalten. Eine abweichende Beobachtung macht Strasser.[1])

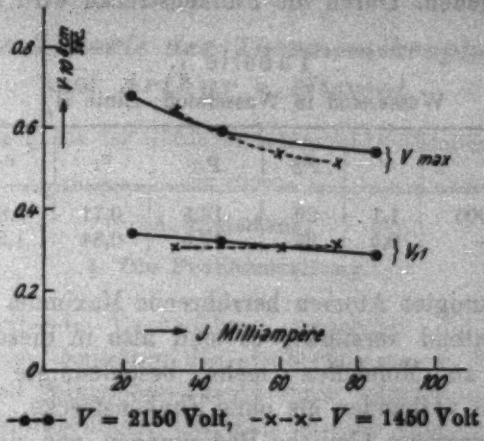
Diese Ergebnisse und Beobachtungen des Dopplereffekts von H_β, bei denen sich hinter der Kathode Sauerstoff oder Stickstoff befindet[2]), ohne daß der Wasserstoff im Entladungsraum wesentlich verunreinigt wird, weisen darauf hin, daß der Einfluß fremder Beimengungen hauptsächlich im Entladungsraum wirksam ist.

3. Einfluß der Stromstärke.

Aufnahmen des Dopplereffekts von H_β bei 2150 und 1450 Volt in einem Bereich von 20—85 Milliampere ergeben die aus Fig. 4 ersichtliche Abhängigkeit der Dopplergeschwindigkeiten von der Stromstärke. Bei beiden Spannungen nimmt die Maximalgeschwindigkeit v_{max} mit wachsender Stromstärke ab. Die Geschwindigkeit des Schwärzungsmaximums v_1 nimmt bei 2150 Volt in derselben Weise ab, bei 1450 Volt nimmt sie aber etwas zu. Letzteres Verhalten wird wahrscheinlich durch Überlagerung eines zweiten Vorganges bewirkt, der von Paschen[3]) beobachtet wurde. Nach Paschen wird mit

1) B. Strasser, Ann. d. Phys. 31. S. 890. 1910.
2) H. Krefft, Ann. d. Phys. 75. S. 75. § 8. 1924.
3) F. Paschen, Ann. d. Phys. 23. S. 252. 1907.

wachsendem Gasdruck, das heißt wachsender Stromstärke, der von ihm beobachtete schnelle Streifen im Dopplereffekt relativ zum langsamen intensiver. Da bei den vorliegenden Aufnahmen diese beiden Streifen nicht voneinander getrennt sind,



●–●– $V = 2150$ Volt, –x–x– $V = 1450$ Volt

Fig. 4.

findet infolge Verlagerung des gemeinsamen Maximums das beobachtete Anwachsen der Geschwindigkeit v_1 statt, obwohl an und für sich die Geschwindigkeiten eines Streifens mit wachsender Stromstärke kleiner werden. Dieser Einfluß, der in dem Intensitätsverhältnis beider Streifen begründet liegt, macht sich aber nur bei 1450 Volt geltend, da bei der höheren Spannung der schnelle Streifen zu schwach ist, um sich bemerkbar machen zu können.

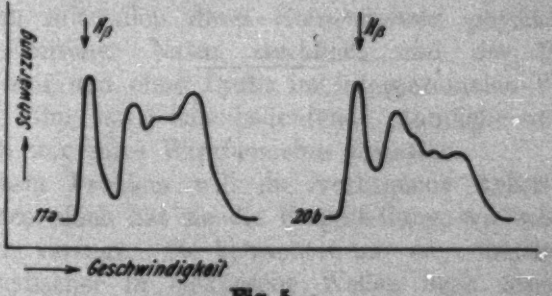


Fig. 5.

Wird in Reihe mit dem Entladungsrohr in den Stromkreis eine Funkenstrecke eingeschaltet, so erfährt der Dopplereffekt von H_β die aus Fig. 5 ersichtliche Veränderung. Auf-

nahme 20b ist mit Induktor ohne Funkenstrecke, 11a unter gleichen Bedingungen, insbesondere bei gleichem Druck im Entladungsraum, aber mit Funkenstrecke aufgenommen. In Tab. 7 sind Versuchsbedingungen und ausgemessene Geschwindigkeiten angegeben. Durch die Funkenstrecke wird das schnelle,

Tabelle 7.

Wasserstoff in Wasserstoff; Linie H_β

Nr.	V	J	p_E	p_B	v_1	v_2	v_{max}
20b	69000	1,1	29	13,5	0,71	1,86	2,57
11a	—	0,5	29	13,5	0,84	1,86	2,54

von beschleunigten Atomen herrührende Maximum im Dopplereffekt bedeutend verstärkt; es sind also in diesem Falle im Verhältnis zu Molekülen mehr beschleunigte Atome im Kathodenfall vorhanden als ohne Funkenstrecke. Diese schafft im Entladungsraum ähnliche Bedingungen, wie sie durch eine Steigerung der Stromstärke hervorgerufen werden; dementsprechend beobachtet Paschen bei niedrigen Spannungen ein Intensiverwerden des schnellen Streifens bei wachsender Stromstärke.

München, Physikal. Institut der Universität.

(Eingegangen 8. August 1924.)

5. *Die Theorie des Thermomikrophons; von Arthur v. Hippel.*

(Auszug aus der Göttinger Inaugural-Dissertation.)

A. Einleitung.

1. Die Problemstellung.

Fortschreitende Entwicklung verschärft die Maßstäbe. Bis vor kurzem genügten die altüberkommenen Formen des Telephons und Mikrophons trotz ihrer selektiven Wirkungsweise den Anforderungen, die man an eine Umsetzung: Elektrische Energie $\rightleftarrows$ Akustische Energie zu stellen pflegte. Im letzten Jahrzehnt jedoch beginnt die rein technische Frage nach dem Wirkungsgrad die Gestalt der Apparate zu ändern, die von Wissenschaft und Technik gemeinsam erhobene Forderung nach klangreiner Schallübertragung das Prinzip der bisherigen mechanischen Übertrager überhaupt zu verneinen und zum Suchen auf neuen Wegen zu zwingen. Es gilt, einen eigenschwingungsfreien und in weiten Grenzen trägheitslosen Vermittler zwischen akustischer und elektrischer Energie zu finden, der die Möglichkeit objektiver Schallanalyse im Laboratorium mit allen ihren Konsequenzen physikalischer und meßtechnischer Natur erschließt und der Technik (Telephonie mit und ohne Draht im internationalen Verkehr, sprechender Film usw.) eine bedeutende räumliche und zeitliche Erweiterung ihres Wirkbereiches gestattet.

Zu diesem Problem will die vorliegende Arbeit einen Beitrag liefern, doch hat sie die Fragestellung, wie schon der Titel anzeigt, verengt. Sie betrachtet nur die einseitige Umsetzung akustischer in elektrische Wellen nach Amplitude, Phase und Frequenz unter Benutzung der Wärme als Vermittler, schaltet also das Telephonproblem sowie Übertragermöglichkeiten anderer Natur (Druck, Dielektrikumsänderung usw.) aus.

Die Arbeit bildet die theoretische Ergänzung zu einer im Institut für angewandte Elektrizität, Göttingen, auf Anregung von Herrn Prof. Dr. M. Reich unternommenen Untersuchung über die Arbeitsweise des Termophons als Schallempfänger, über deren experimentelle Ergebnisse in einer späteren Arbeit berichtet werden wird.

2. Vorliegende Literatur.

Die eben umschriebene Aufgabe hat, soweit mir bekannt ist, noch keinen Bearbeiter gefunden. Inwieweit das ziemlich gelöste umgekehrte Problem des Thermotelephons[1][2]) Anregung geben und Wege weisen konnte, wird weiter unten ausführlicher zu erwähnen sein. Ansätze in Richtung dieser Arbeit finden sich bei Heindlhofer[3]): „Eine absolute Messung der Schallintensität und die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit der Gase", und in zwei englischen Aufsätzen jüngsten Datums von Tucker und Paris[4])[5]): „A selectiv Hot-Wire Mikrophone" und „On doubly resonated Hot Wire Mikrophone".

Die Heindlhoferschen Untersuchungen beschäftigen sich, wie der Titel schon sagt, mit der hier zu behandelnden Energieumsetzung aus ganz anderen Gründen als diese Arbeit, liefern theoretisch nicht mehr als eine Umkehrung des Thermotelephonprinzips und experimentell keinerlei brauchbare Resultate.

Wesentlicher sind die englischen Veröffentlichungen, die mir erst kurz vor Beendigung des theoretischen Teiles dieser Arbeit bekannt wurden, so daß meine Anschauung auch dort behandelter Dinge meist selbständig schon gewonnen war. Es handelt sich in ihnen nicht um ein Mikrophon im landläufigen Sinne, sondern um einen Kriegsapparat für Schallmeßstellen, der nur auf einen bestimmten Ton, z. B. Schraubengeräusch von U-Booten, mittels Resonatorwirkung verstärkend anspricht. Für Sprechmikrophonzwecke ist die Anordnung, wie auch die Erfinder ausdrücklich hervorheben, völlig un-

1) Arnold und Crandell, Phys. Rev. **10.** S. 22. 1917.
2) E. E. Wente, Phys. Rev. **18.** S. 333. 1922.
3) J. Heindlhofer, Ann. d. Phys. **87.** S. 247. 1912; **45.** S. 259. 1914.
4) Tucker und Paris, Phil. Trans. **221.** S. 389. 1921.
5) Paris, Proceedings of Royal Soc. **101** A 712. S. 391. 1922.

brauchbar; trotzdem sind die dort gewonnenen Resultate für die vorliegende Arbeit, wie an den betreffenden Stellen näher gezeigt werden wird, teilweise von erheblichem Interesse.

3. Das Thermotelephon.

Um zu erkennen, wie weit der bei der Untersuchung des Thermotelephons beschrittene Weg auch rückwärts gangbar bleibt, sei in aller Kürze das Wesentliche jener schon oben erwähnten Veröffentlichungen (1, 2) zusammengefaßt.

Ein dünner Leiter wird von Gleich- und Wechselstrom durchflossen; es entsteht in ihm sekundlich eine Wärmemenge

$$Q = A \cdot R\,(J_0 + J' \cdot \sin \omega t)^2$$

(A = elektrisches Wärmeäquivalent)
(R = Leiterwiderstand),

die in ihrem periodischen Teile zu Temperaturschwankungen des Leiters und dadurch zu Temperaturwellen in das umgebende Medium hinein Anlaß gibt. Diese Wärmewellen sind bei Schallfrequenzen räumlich extrem gedämpft, sie erzeugen jedoch in ihrem schmalen Wirkbereich längs des Leiters thermische Volumänderungen und geben dadurch zu Schallwellen Anlaß.

Bei Annahme eines zylindrischen Drahtes als Leiter und eines idealen Gases als umgebendes Medium drückt sich der eben geschilderte Vorgang mathematisch wie folgt aus:

(1) Gleichung für die Temperaturschwankung in der Folie: El. sekundlich erzeugte Wärmemenge = sekundlich abgegebene + kapazitiv aufgespeicherte Wärmemenge

$$A \cdot R(J_0 + J' \cdot \sin \omega t)^2 = 2r\pi \cdot h\beta T_1 + r^2 \pi h \cdot c_v \cdot \frac{dT_1}{dt}$$

r = Drahtradius,
h = Drahtlänge,
β = äußere Wärmeleitfähigkeit,
T_1 = Temperatur des Drahtes über der Umgebung,
T = Momentantemperatur des Gases.

(2) Gleichung für die Temperaturschwankung im Gasmedium: Änderung des Wärmeinhalts eines Vol.-Elements des Gases = durch Leitung zugef. Wärme + durch Arbeit auf das Vol.-Element zugef. Wärme.

$$\varrho\, c_v \frac{dT}{dt} = \operatorname{div} k \operatorname{grad} T - Bp \cdot \varrho \frac{dv}{dt}$$

ϱ = Dichte des Gases, B = mechanisches Wärmeäquivalent, k = Wärmeleitf. d. Gases v = spez. Vol. des Gases = $1/\varrho$.

Umformung von (2) unter Benutzung der Beziehungen für ideale Gase:

$$p = \varrho \cdot \frac{R}{M} \cdot T, \quad c_p - c_v = \frac{R}{M} \cdot B,$$

(2) $\frac{R}{M} = R' =$ Gaskonstante auf spez. Volumen bezogen.

$$2a) \quad \left\{ \begin{array}{l} Bp \cdot \varrho \frac{dv}{dt} = B\varrho^2 R' \cdot T \frac{dv}{dt} = B \frac{dp}{dt} - B\varrho R' \frac{dT}{dt} \\ \qquad\qquad - TBR' v \frac{d\varrho^2}{dt}. \end{array} \right.$$

$$(2b) \quad TBR' v \frac{d\varrho^2}{dt} = 2BR' T \frac{d\varrho}{dt} = -2BR' T \varrho^2 \frac{dv}{dt},$$

$$(2c) \quad B \frac{dp}{dt} = \varrho (c_p - c_v) \frac{dT}{dt} + BR' T \varrho^2 \frac{dv}{dt} = 0.$$

Bei Annahme: k = const. wird danach aus (2):

$$(3) \quad k \Delta T + B \frac{dp}{dt} - \varrho\, c_p \frac{dT}{dt} = 0.$$

Damit ist durch (1) und (3) je eine Differentialgleichung für die Temperaturschwankung im Drahte und im Gase gegeben: die Gleichungen lassen sich unter bestimmten Annahmen lösen und gestatten somit eine rechnerische Erfassung der Umsetzung: Elektrische Energie ⟶ Akustische Energie. Darauf weiter einzugehen, ist hier nicht der Platz; der Weg liegt klar vorgezeichnet, und es muß sich jetzt erweisen, wie weit er für das Thermomikrophonproblem von Nutzen sein kann.

B. Die Theorie des Thermomikrophons.

1. Umsetzungsmöglichkeiten akustischer in elektrische Energie.

Die Wirkungsweise des Thermotelephons ist, wie eben gezeigt wurde, durch die ganz eindeutige Umsetzung gegeben: Elektrische Energie ⟶ Joulesche Wärme ⟶ durch Luftkompression und -dilatation erzeugte akustische Energie; ob durch Schallkapseln oder andere Anordnungen eine bessere Ausnutzung der Schallwirkung erreicht wird, ist physikalisch unwesentlich.

Für das Thermomikrophon liegen die Verhältnisse wesentlich komplizierter. Schallwellen können Wärmewirkungen auslösen nicht nur durch adiabatische Temperaturänderungen in den Schallknoten, sondern ebensogut auch durch Störung der Luftströmungen, die irgendein thermisches Gleichgewicht bedingen. Wärme wiederum kann direkt oder indirekt steuernd auf elektrische Kreise einwirken, die elektrische Abbildung der akustischen Erregung also auf physikalisch völlig verschiedene Weise zustande kommen. So wird es erforderlich sein, im folgenden den einzelnen Möglichkeiten getrennt nachzugehen.

2. Erregung thermischer Wirkungen durch Schallwellen.

Eine Schallwelle besteht aus Schallknoten und Schallbauch, das bedeutet hier: aus Gasteilchen mit gegen die Umgebung verschobener Temperatur und aus Gasteilchen unveränderter Temperatur aber gerichteter Zusatzgeschwindigkeit. Jene thermisch beeinflußten können auf elektrische Leiter direkt Wärmewirkungen ausüben, diese dank ihrer Geschwindigkeit die Wärmeableitung höher temperierter Leiter stören und so direkt oder durch Steuern eines Konvektionsstromes thermisch wirksam werden. Damit sind drei wesensverschiedene Fälle aufgezeigt, die im folgenden unter Annahme zylindrischer Thermophondrähte diskutiert werden sollen, da diese Leiterform den Vorzug theoretisch allgemeinster Behandlungsmöglichkeit mit bester experimenteller Wirksamkeit vereint.

a) Der Knoteneffekt.

Die Wirkung der Schallknoten auf einen elektrischen Leiter läßt sich als direkte Umkehrung des Thermotelephoneffekts auffassen:

Die Gasumhüllung eines zylindrischen Drahtes wird durch Schallwellen in periodische Temperaturschwankungen versetzt. Die hohe Frequenz des Vorganges verhindert einen Temperaturausgleich innerhalb des Gases selbst, jedoch tritt dank des besser leitenden Drahtmaterials ein Wärmefluß symmetrisch zur Zylinderachse, also radial gerichtet, ein. Es ist die hierdurch hervorgerufene Temperaturänderung des

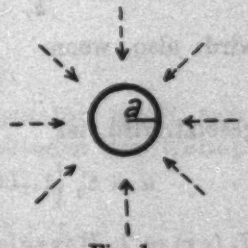


Fig. 1.

Drahtes zu berechnen bei gegebener Temperaturschwankung des ungestörten Gases.

Mathematische Behandlung:

U_0 = absolute Ruhetemperatur des Drahtes,
U_1 = Differenz zwischen Momentantemperatur und Ruhetemperatur,
ϱ_f bzw. ϱ_g = Dichte des Drahtes bzw. des Gases,
σ = Strahlungskonstante,
a = Drahtradius,
k_g = Wärmeleitfähigkeit des Drahtes,
k_g = Wärmeleitfähigkeit des Gases,
B = mechanisches Wärmeäquivalent.

Für die Temperaturschwankung des Drahtes ergibt sich nach der Wärmeleitungstheorie die Differentialgleichung:

$$\frac{\partial U_1}{\partial t} = \frac{k_f}{\varrho_f c_{v_f}} \left(\frac{\partial^2 U_1}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial U_1}{\partial r} \right). \tag{4}$$

Hinzu treten die Grenzbedingungen für $r = a$:

(5) 1. $U_1 = T_g$, wo T_g die Gastemperatur bedeutet.

$$2. \quad k_f \frac{\partial U_1}{\partial r} + 4 U_0^3 \sigma U_1 - k_g \frac{\partial T_g}{\partial r} = 0. \tag{6}$$

Für die Wärmestrahlung, die sich näherungsweise nach dem Stefan-Boltzmannschen Gesetz für schwarze Körper berechnet, ist hierbei wegen der geringen Größe von U_1 nur das 1. Glied der Taylorentwicklung in Rechnung gezogen worden; meist wird auch dies zu vernachlässigen sein.

Eine partikuläre Lösung von (4) ist: $U_1 = u \cdot e^{-mt}$, wo $m = \text{const.}$, $u = f(r)$.

u ist so zu wählen, daß

$$\frac{c_f \cdot \varrho_f}{k_f} m u + \frac{d^2 u}{d r^2} + \frac{1}{r} \frac{d u}{d r} = 0$$

wird: also, wenn

$$\frac{m}{\mu} = \frac{c_f \cdot \varrho_f}{k_f} \cdot m = c^2$$

gesetzt wird, ist

$$u = C_1 \left\{ 1 - \frac{c^2 r^2}{2^2} + \frac{c^4 r^4}{2^2 4^2} - \ldots \right\} = C_1 \cdot J_0 (c \cdot r);$$

$J_0 (c r) = 1.$ Besselsche Funktion.

Als Lösung von (4) ergibt sich demnach:

$$U_1 = C_1 \cdot e^{-\mu c^2 t} \cdot J_0(c r). \tag{7}$$

Um zu vergleichen, wie weit diese Lösung den Randbedingungen (5) und (6) genügt, bedarf es der Aufstellung einer Differentialgleichung für die Temperaturschwankungen im Gase: Diese lautet ganz analog der für das Thermotelephon ermittelten Gleichung (3):

$$\frac{\partial T_g}{\partial t} = \frac{k_g}{\varrho_g \cdot c_{pg}} \left(\frac{\partial^2 T_g}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T_g}{\partial r} \right) + \frac{B}{\varrho_g \cdot c_{pg}} \frac{dp}{dt}; \tag{8}$$

$\frac{dp}{dt}$ ist durch die Schallerregung gegeben. Bei Annahme eines reinen Tones folgt p der Beziehung:

$$p = p_0 + p_1 \cdot e^{i\omega t}, \quad \text{also} \quad \frac{dp}{dt} = i\omega p_1 \cdot e^{i\omega t}$$

und (8) schreibt sich als Differentialgleichung für T_g:

$$\frac{\partial T_g}{\partial t} = \frac{k_g}{\varrho_g \cdot c_{pg}} \left(\frac{\partial^2 T_g}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T_g}{\partial r} \right) + \frac{B}{\varrho_g \cdot c_{pg}} i\omega p_1 \cdot e^{i\omega t}. \tag{8a}$$

Ist T_g unabhängig von r, d. h. die Gastemperatur durch den Draht unbeeinflußt, so ergibt sich die durch die Druckschwankung hervorgerufene Temperaturschwankung:

$$T_1 = \frac{B}{\varrho_g \cdot c_{pg}} p_1 \cdot e^{i\omega t} = T_1' \cdot e^{i\omega t}. \tag{9}$$

Hinzu kommt im vorliegenden Falle die Temperatur T_g', die durch die Anwesenheit des zylindrischen Leiters hervorgerufen wird und sich in der Besselschen Differentialgleichung darstellt:

$$\frac{\partial T_g'}{\partial t} = \frac{k_g}{\varrho_g \cdot c_{pg}} \left(\frac{\partial^2 T_g'}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T_g'}{\partial r} \right). \tag{10}$$

Partikuläre Lösung von (10) ist $T_g' = T \cdot e^{-nt}$

$$n = \text{const.}, \quad T = f(r), \quad \frac{n}{\lambda} = \frac{c_{pg} \cdot \varrho_g}{k_g} \cdot n = b^2;$$

also

$$T_g' = C_2 \cdot e^{-\lambda b^2 t} \cdot J_0(b \cdot r). \tag{11}$$

Die Gesamtschwankung der Gastemperatur ergibt sich, da der Leiter abschwächend auf die Amplituden der Wärmewellen wirkt, als Differenz von (9) und (11):

$$T_g = \frac{B}{\varrho_g \cdot c_{pg}} p_1 \cdot e^{i\omega t} - C_2 \cdot e^{-\lambda b^2 t} J_0(b \cdot r). \tag{12}$$

Zur Bestimmung der Faktoren C_1 in (7) und C_2 in (12) dienen die Grenzbedingungen (5) und (6), in die der Ausdruck (7) und (12) einzusetzen ist. Da experimentell nur sehr dünne Drähte für Thermophonzwecke in Frage kommen, genügt es, die Reihenentwicklung für die Besselschen Funktionen J_0 und J_1 bis zur 3. Potenz des Drahtradius einschließlich fortzuführen. Man erhält:

$$(5a)\quad \begin{cases} C_1 \cdot e^{-\mu c^2 t}\left\{1 - \frac{c^2 a^2}{2^2}\right\} = \frac{B}{\varrho_g \cdot c_{pg}}\, p_1 \cdot e^{i\omega t} \\ \qquad\qquad - C_2 \cdot e^{-\lambda b^2 t}\left\{1 - \frac{b^2 a^2}{2^2}\right\}. \end{cases}$$

$$(6a)\quad \begin{cases} k_f C_1 \cdot e^{-\mu c^2 t}\left\{-\frac{c^2 a}{2} + \frac{c^4 a^3}{2^2 4}\right\} + 4 U_0{}^3 \sigma\, C_1 \cdot e^{-\mu c^2 t}\left\{1 - \frac{c^2 a^2}{2^2}\right\} \\ \qquad - k_g C_2 \cdot e^{-\lambda b^2 t}\left\{-\frac{b^2 a}{2} + \frac{b^4 a^3}{2^2 4}\right\} = 0. \end{cases}$$

Aus (5a) ergibt sich das schon anschaulich vorauszusehende Resultat: $-\mu c^2 = -\lambda b^2 = i\omega$, d. h.

$$(13)\quad b^2 = -\frac{i\omega c_{pg} \cdot \varrho_g}{k_g},$$

$$(14)\quad c^2 = -\frac{i\omega c_{pf} \cdot \varrho_f}{k_f}.$$

So vereinfachen sich die Gleichungen zur Bestimmung von C_1 und C_2 zu:

$$(15)\quad C_1\left\{1 - \frac{c^2 a^2}{2^2}\right\} = \frac{B}{\varrho_g \cdot c_{pg}}\, p_1 - C_2\left\{1 - \frac{b^2 a^2}{2^2}\right\},$$

$$(16)\quad \begin{cases} C_1\left\{4 U_0{}^3 \sigma\left\{1 - \frac{c^2 a^2}{2^2}\right\} + k_f\left\{-\frac{c^2 a}{2} + \frac{c^4 a^3}{2^2 4}\right\}\right\} \\ \qquad = C_2 k_g\left\{-\frac{b^2 a}{2} + \frac{b^4 a^3}{2^2 \cdot 4}\right\}. \end{cases}$$

Da es für das vorliegende Problem nur auf die Größe C_1 ankommt, wird diese ermittelt durch Einsetzen von C_2 aus (15) in (16)

$$(17)\quad \begin{cases} C_1\left\{k_g\left\{1 - \frac{c^2 a^2}{2^2}\right\} + 4 U_0{}^3 \sigma\left(\frac{\left\{1 - \frac{c^2 a^2}{2^2}\right\}\left\{1 - \frac{b^2 a^2}{2^2}\right\}}{\left\{-\frac{b^2 a}{2} + \frac{b^4 a^3}{2^2 \cdot 4}\right\}}\right.\right. \\ \qquad \left.\left. + k_f \frac{\left\{-\frac{c^2 a}{2} + \frac{c^4 a^3}{2^2 \cdot 4}\right\}\left\{1 - \frac{b^2 a^2}{2^2}\right\}}{\left\{-\frac{b^2 a}{2} + \frac{b^4 a^3}{2^2 \cdot 4}\right\}}\right)\right\} = \frac{B p_1}{\varrho_g \cdot c_{pg}} k_g. \end{cases}$$

Wird der Nenner beseitigt und nach Potenzen von a geordnet, ferner der Wert für b bzw. c aus (14) eingesetzt und als neue Abkürzung eingeführt:

$$\omega\, c_{pg} \cdot \varrho_g = g, \qquad \omega\, c_f \cdot \varrho_f = f$$

so ergibt sich:

$$(18)\quad \begin{cases} C_1 \left\{ 4\,U_0^{\,3}\sigma + \frac{i\,a}{2}(g+f) + i\,a^2\,U_0^{\,3}\,\sigma \left(\frac{g}{k_g} + \frac{f}{k_f}\right) \right. \\ \qquad \left. - \frac{a^2}{2 \cdot 2^2}\left(\frac{g^2}{2k_g} + \frac{g \cdot f}{k_f} + \frac{f^2}{2k_f} + \frac{f \cdot g}{k_g}\right)\right\} \\ \qquad = \frac{B p_1 k_g}{\varrho_g \cdot c_{pg}} \left\{ \frac{i\,a}{2}\,\frac{g}{k_g} - \frac{a^2}{2^2 \cdot 2}\,\frac{g^2}{2k_g^2} \right\}. \end{cases}$$

Da der reelle und imaginäre Teil beider Seiten in (18) je einander gleich sein muß, wäre C_1 überbestimmt, falls es nur eine Integrationskonstante darstellte. C_1 muß demnach neben dem Amplitudenfaktor noch die Phasenbeziehung zwischen Kompressionswelle im Gase und Temperaturwelle im Draht enthalten, sich also zerlegen lassen in die Form:

$$(19)\qquad C_1 = C_1' \cdot e^{i\delta}.$$

Damit zerfällt (18) in die beiden Teilgleichungen:

$$(18a)\quad \begin{cases} C_1' \left\{ \cos\delta \left(4\,U_0^{\,3}\sigma - \frac{a^2}{2 \cdot 2^2}\left\{ \frac{g^2}{2k_g} + \frac{g \cdot f}{k_f} + \frac{f^2}{2k_f} + \frac{f \cdot g}{k_g} \right\} \right) \right. \\ \qquad \left. - \sin\delta \left\{ \frac{a}{2}(g+f) + a^2\,U_0^{\,3}\,\sigma \left(\frac{g}{k_g} + \frac{f}{k_f}\right) \right\} \right\} \\ \qquad = -\frac{B \cdot p_1}{\varrho_g \cdot c_{pg}}\,\frac{a^2}{2^2 \cdot 2}\,\frac{g^2}{2k_g}, \end{cases}$$

$$(18b)\quad \begin{cases} C_1' \left\{ \sin\delta \left(4\,U_0^{\,3}\sigma - \frac{a^2}{2 \cdot 2^2}\left\{ \frac{g^2}{2k_g} + \frac{g \cdot f}{k_f} + \frac{f^2}{2k_f} + \frac{f \cdot g}{k_g} \right\} \right) \right. \\ \left. + \cos\delta \left\{ \frac{a}{2}(g+f) + a^2\,U_0^{\,3}\,\sigma \left(\frac{g}{k_g} + \frac{f}{k_f}\right) \right\} \right\} = \frac{B p_1}{\varrho_g \cdot c_{pg}}\,\frac{a}{2} \cdot g, \end{cases}$$

Zieht man in Rücksicht, daß die Strahlungskonstante σ eine sehr kleine Zahl ist, also Ausdrücke wie $\sigma^2 a^2$ oder σa^3 sicher zu vernachlässigen sind unter den bisherigen Annahmen für a, so ergeben sich die Resultate:

$$(20)\quad \begin{cases} C_1' = \dfrac{B p_1}{\varrho_g \cdot c_{pg} \cdot \sqrt{\dfrac{(g^2+f^2)}{g^2} + \dfrac{4^2\,U_0^{\,6}\,\sigma^2}{a^2 \cdot g^2} + a\,U_0^{\,3}\,\sigma\,\dfrac{2^2}{g^2}\left[1 - (g+f)\left(\dfrac{g}{k_g} + \dfrac{f}{k_f}\right)\right]}}, \end{cases}$$

$$(21)\quad \left\{ \operatorname{tg}\delta = \frac{4\,U_0^2\,\sigma - \frac{a^2}{2\cdot 2^2}\left\{\frac{g^2}{2\,k_g} + \frac{g\cdot f}{k_f} + \frac{f^2}{2\,k_f} + \frac{f\cdot g}{k_g} + \frac{(g+f)}{2}\,\frac{g}{k_g}\right\}}{\frac{a}{2}\,(g+f) + a^2\,U_0^2\,\sigma\left\{\frac{g}{k_g} + \frac{f}{k_f} + \frac{4g}{2\cdot 2^2\,k_g}\right\}} \right. .$$

Für sehr dünne, nicht zu hoch erhitzte Drähte vereinfachen sich diese Formeln noch wesentlich:

$$(20\,a)\quad \left\{ C_1' = \frac{B\,p_1}{c_{pg}\cdot\varrho_g + \varrho_f\cdot c_f} = \frac{T_1'}{1 + \frac{c_f\cdot\varrho_f}{c_{pg}\cdot\varrho_g}}, \right.$$

$$(21\,a)\quad \operatorname{tg}\delta = 0\,.$$

Jetzt läßt sich die durch die Schallknoten hervorgerufene Temperaturänderung U_1 des Thermophondrahtes durch Einsetzen des Wertes für C_1 in (7) angeben. Zugleich wird $J_0(\sigma r)$ bis r^2 entwickelt und in polare Form gebracht, so daß (7) die neue Gestalt gewinnt:

$$(22)\quad U_1 = C_1'\sqrt{1 + \frac{\omega^2\cdot c_f^2\cdot\varrho_f^2\,r^4}{k_f^2\cdot 2^4}}\cdot e^{i\left(\omega t + \operatorname{arctg}\frac{\omega\,c_f\cdot\varrho_f}{k_f}\,\frac{r^2}{2^2} + \delta\right)}.$$

Da sich U_1 mit r^2 ändert, kommt man bei Drähten schon erheblich früher als bei Folien, wo U_1 in erster Näherung linear von der Dicke abhängt, zu einem vom Drahtradius unabhängigen Ausdruck für die gesuchte Temperaturschwankung

$$(23)\quad U_1 = \frac{B\,p_1}{c_{pg}\cdot\varrho_f + c_f\cdot\varrho_f}\cdot e^{i(\omega t + \delta)}.$$

Läßt sich die Wärmestrahlung vernachlässigen, so erhält man den Endausdruck:

$$(24)\quad U_1 = \frac{B\,p_1}{c_{pg}\cdot\varrho_g + c_f\cdot\varrho_f}\,e^{i\omega t} = \frac{T_1}{1 + \frac{c_f\cdot\varrho_f}{c_{pg}\cdot\varrho_g}}.$$

Hier ist nicht mehr die Rede von Frequenzabhängigkeit oder Phasenverschiebung zwischen der Kompressionswelle im Gas und der durch sie erzeugten Temperaturwelle im Thermophondraht. Soweit also der Anwendungsbereich der Formel (24) sich erstreckt, ist durch den Knoteneffekt eine naturgetreue Abbildung der Schallerregung im Gase auf die Temperaturänderung im Draht gewährleistet; je kleinere Werte das Verhältnis $\frac{\text{Wärmekapazität des Drahtes}}{\text{Wärmekapazität des Gases}}$ annimmt, desto vollkommener erreicht dabei der Leiter die Temperatur seiner ungestörten Umgebung.

Gültigkeitsbereich von (24) und Größenordnung von U_1 seien zum Schluß dieses Abschnittes an einem Beispiel dargestellt:

Ein Platindraht vom Radius $r = 5 \cdot 10^{-4}$ cm werde in Luft von Atmosphärendruck bei Zimmertemperatur (18° C) besprochen mit einer Druckamplitude $p_1 = 10^{-4}$ Atmosphäre und einer Frequenz $n = 100$.

B = Wärmeäquivalent des erg. in g·cal $= 2{,}388 \cdot 10^{-8}$,

$p_1 = 10^{-4}$ Atmosph. $= 101{,}38$ Dyn/cm^2,

$\left.\begin{matrix} c_{fg} = 0{,}241 \\ \varrho_g = 0{,}001218 \end{matrix}\right\} c_{fg} \cdot \varrho_g = 2{,}923 \cdot 10^{-4}$,

$\left.\begin{matrix} c_f = 0{,}082 \\ \varrho_f = 21{,}4 \end{matrix}\right\} c_f \cdot \varrho = 6{,}86 \cdot 10^{-1}$,

$U_0 = 273^0 + 18^0 = 291^0$ abs.,

$k_g = 0{,}000055 \dfrac{g \cdot \text{cal}}{\text{grad cm sec}}$

$k_f = 0{,}17 \dfrac{g \cdot \text{cal}}{\text{grad cm sec}}$

$\sigma = 5{,}76 \cdot 10^{-12} \dfrac{\text{Watt}}{\text{cm}^2 \text{ grad}^4}$.

Die Temperaturamplitude in Luft beträgt demnach

$$T_1' = 8{,}3 \cdot 10^{-3}$$

und die Temperaturamplitude im Draht:

$$U_1' = 3{,}5 \cdot 10^{-6}.$$

Die Amplituden der Wärmewellen sind also außerordentlich klein und übersteigen selbst bei stärksten Schalldrucken, wie sie etwa in Orgelpfeifen vorkommen, nicht einige Tausendstel Grad in dem Leiter.

Durch Wahl anderen Drahtmaterials lassen sich die Verhältnisse nicht merklich beeinflussen, da die Wärmekapazitäten der Metalle größenordnungsmäßig übereinstimmen; aus demselben Grunde würde die Wahl eines anderen Gases nichts nützen, sondern nur durch starke Kompression der Gashülle eine Steigerung ihrer Wärmekapazität zu erzielen sein.

Der Gültigkeitsbereich von (24) erhellt aus folgendem:

(w) $$\frac{(g+f)^2}{g^2} = 5{,}5 \cdot 10^6$$

ist das im Nenner von C_1' berücksichtigte Glied.

(x) $\frac{4^2 \cdot U_0^6 \sigma^4}{a^4 \cdot \varrho^2} = 38{,}8,$

(y) $a U_0^3 \sigma \cdot \frac{2^2}{g^2}\left[1 - (g+f)\left(\frac{g}{k_g} + \frac{f}{k_f}\right)\right] = -21{,}5;$

(x) und (y) sind die dort vernachlässigten Glieder.

(z) $\frac{\omega^2 \cdot c_f^2 \cdot \varrho_f^2 \cdot r^4}{k_f^2 \cdot 2^4} = 2{,}5 \cdot 10^{-8}$ für $r = a$

blieb in (22) unberücksichtigt gegenüber 1.

In dem gegebenen Beispiel sind also die Vernachlässigungen mit vollem Recht gemacht. Steigert man aus Gründen der elektrischen Ausnutzung die Drahttemperatur bis etwa 600° C — eine höhere Temperatur wird man wegen der Gefahr des Durchbrennens kaum erreichen —, so rücken die Glieder (x) und (y) in die Größenordnung: 10^4 bis 10^2, kommen also noch immer nicht in Frage. Vergrößert man den Drahtradius jedoch noch um das Zehnfache, auf $r = 5 \cdot 10^{-3}$ cm, so nimmt (x) die Größenordnung von (w) an und die Grenze des Anwendungsbereichs von (24) ist erreicht.

b) Der Schwingungseffekt.

Die Wirkung der Schallknoten auf den Thermophondraht äußert sich, wie eben gezeigt, in frequenzgleichen Temperaturwellen; ganz anders werden die Schallbäuche den Leiter beeinflussen, denn in ihnen schwingt die Gasumhüllung des Drahtes unkomprimiert hin und her und kann nur thermisch wirksam werden, wenn ein Temperaturgefälle vom Leiter zum Gase besteht. Ein solches sei im folgenden angenommen, ferner werde der Draht als unendlich lang betrachtet, die Wärmeableitung durch seine Enden also vernachlässigt.

Der Temperaturverlauf im Draht und seiner Umgebung wird durch die allgemeine Wärmeleitungsgleichung beherrscht:

(25) $$c \cdot \varrho \frac{D\Theta}{Dt} = \operatorname{div} k \operatorname{grad} \Theta,$$

wobei

$$\frac{D}{Dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}\frac{\partial x}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial y}\frac{\partial y}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial z}\frac{\partial z}{\partial t}$$

den lokalen Differentialquotienten bedeutet.

In voller Allgemeinheit ist (25) nicht lösbar. Die Annahme eines symmetrischen Stromlinienverlaufes gestattet in gewissen

Fällen, wie Boussinesq[1]) zuerst gezeigt hat, durch eine Koordinatentransformation die Wärmeableitung in bewegten Medien auf einen lösbaren Ausdruck umzuformen, doch führen die von King[2]) in Verfolg dieser Methode erhaltenen Formeln zu keinen, auf das vorliegende Problem anwendbaren Resultaten. So bleibt nur der Versuch eines Näherungsverfahrens, das die Drahtabkühlung U_2, den „Schwingungseffekt", als Funktion der Gasgeschwindigkeit v und aller übrigen, physikalisch frei verfügbaren, Parameter zu erkennen gestattet. Diese Näherung geschieht in drei Schritten: Es wird zuerst der Fall zeitlich stationärer, durch einen stetigen Luftstrom bewirkter, Wärmeabfuhr betrachtet, wobei der freiwillige Konvektionsstrom richtungsgleich mit dem erzwungenen verlaufen soll. Umgekehrt wird sodann das zeitliche Abklingen eines erhitzten Drahtes in völlig ruhender Luft erwogen und endlich durch eine Verbindung dieser beiden Extremfälle eine Formel gewonnen, die den allgemeinen Wärmeableitungsvorgang beherrscht.

a) Der zeitlich stationäre Fall.

Der Draht befinde sich in ruhender Luft im thermischen Gleichgewicht. Es gilt die Differentialgleichung:

$$\Delta\vartheta_0 = \frac{d^2\vartheta_0}{dr^2} + \frac{1}{r}\frac{d\vartheta_0}{dr} = 0\,, \tag{26}$$

d. h. der Temperaturabfall vom Draht zur Umgebung folgt dem Gesetz:

$$\vartheta_0 = -A\cdot\ln r + B\,. \tag{26a}$$

Das Gas erhalte nun parallel zur x-Achse eines raumfesten, mit der z-Richtung parallel zur Drahtachse orientierten, Koordinatensystems einen Geschwindigkeitsbetrag v. Diese Luftbewegung ruft gesteigerte Wärmeabfuhr hervor und damit ein Absinken der Drahttemperatur um den Betrag U_0'. In erster Näherung mag die Änderung des Temperaturfeldes, bewirkt durch Eintreten der neuen Drahtruhetemperatur $U_0 - U_0'$, vernachlässigt werden, zu betrachten bleibt, da der zeitliche Abfall von U_0 auf $U_0 - U_0'$ später erwogen wird,

1) Boussinesq, Compt. rend. 133. S. 257. 1901.
2) King, Phil. Trans. 214. S. 373. 1914.

nur die den neuen Gleichgewichtszustand bedingende verstärkte Wärmeabfuhr. Diese drückt sich darin aus, das jetzt die Divergenz des Wärmeflusses nicht mehr verschwindet, sondern den Wert annimmt:

$$\frac{k}{c \cdot \varrho} \Delta \Theta = v \frac{\partial \Theta}{\partial x} \,. \tag{27}$$

Die aus dieser Gleichung berechneten Temperaturwerte Θ ergeben das durch die gerichtete Konvektion verzerrte Temperaturfeld; sie sind als eine Folge von Näherungen zu ermitteln, deren erste erhalten wird aus:

$$\frac{k}{c \cdot \varrho} \Delta \Theta_1 = v \frac{\partial \Theta_0}{\partial x} \,. \tag{27a}$$

Die neue Ruhetemperatur des Leiters andererseits, der eine thermische Äquipotentialfläche von der Anfangstemperatur U_0 sein möge, läßt sich aus dem verstärkten Wärmeabfluß ermitteln:

$$k \int \Delta \Theta \, d\tau = c \cdot \varrho \, v \int \frac{\partial \Theta}{\partial x} \, d\tau = dQ = c \cdot \varrho \, (U_0 - U_0') . \tag{28}$$

Das Volumintegral ist hier über ein den Draht z. B. koaxial umschließendes Gasvolumen gegebenen Umfangs zu erstrecken.

Nun erkennt man sofort, daß die erste Näherung:

$$v \int \frac{\partial \Theta_0}{\partial x} \, d\tau = U_0 - U_{01}' \tag{28a}$$

die Bedeutung hat, die Divergenz über ein raumfestes Gasvolumen zu bilden, in welchem die vorher zentral gelegene Wärmequelle eine lineare Verrückung in der x-Richtung erfahren hat. Da bei diesem Vorgang die gleiche Wärmemenge auf der einen Seite des Gasvolumens ein-, auf der anderen austritt, verschwindet eine solche Divergenz, d. h. die neue Drahtruhetemperatur hängt nur von quadratischen und höheren Gliedern der Windgeschwindigkeit ab.

Dies Resultat läßt sich aus energetischen Überlegungen von vornherein erwarten, und zugleich kann man voraussagen, daß auch alle übrigen ungeraden Potenzen in einer Reihenentwicklung: $U_0 - U_0' = f(v)$ verschwinden müssen, da nur der absolute Betrag, nicht die Richtung von v für die Drahtabkühlung maßgebend ist. Ferner müssen die Potenzglieder abwechselnd positives und negatives Vorzeichen haben, da die

Drahtabkühlung asymptotisch einem Grenzwert zustrebt, der gegeben ist durch die Gasruhetemperatur T_g und die zugeführte Joulesche Wärme. Allen diesen Voraussetzungen wird eine Exponentialformel gerecht:

$$U_0 - U_0' = D\,(1 - e^{-bv^n}). \tag{29}$$

Bedeutet ΔT die von der Jouleschen Wärme hervorgerufene Überhöhung der Gastemperatur T_g bei $v = \infty$, so wird aus (29):

$$U_2 = (U_0 - T_g + \Delta T)\,(1 - e^{-bv^n}). \tag{29a}$$

Über die Bedeutung des Exponentialfaktors b sollen die folgenden Überlegungen Klarheit schaffen.

b) Das zeitliche Abklingen der Drahttemperatur in ruhender Luft.

Für das zeitliche Absinken der Drahttemperatur gilt der zweite Teil der Formel (25):

$$\frac{\partial \Theta}{\partial t} = \frac{k}{c \cdot \varrho} \Delta \Theta\,, \tag{30}$$

wobei als Grenzbedingungen hinzutreten:

$$\left(\frac{\partial \Theta}{\partial r}\right)_{r=a} = -\frac{h}{k}\,[(\Theta)_{r=a} - T_g], \tag{30a}$$

$$\Theta_{t=0} = F(r). \tag{30b}$$

Da es sich um äußerst dünne Drähte handelt, kann unter Vernachlässigung höherer Glieder der als Summe anzusetzenden allgemeinen Lösung (s. Fourier: Théorie de la chaleur) mit hinreichender Genauigkeit das Abklingen der Drahttemperatur dargestellt werden durch:

$$\Theta = A \cdot e^{-\frac{2k}{c_f \cdot \varrho_f \cdot a}\,t} \tag{31}$$

oder, auf die Ausgangstemperatur bezogen (ΔU = Abfall von U_0):

$$\Delta U = A\left(1 - e^{-\frac{2k}{c_f \cdot \varrho_f \cdot a}\,t}\right). \tag{32}$$

c) Kombination von a) und b).

Die Abhängigkeit der Drahtabkühlung von der äußeren Wärmeleitfähigkeit und den Materialdaten, wie sie in (32) auftritt, wird durch erzwungene Luftbewegung nicht geändert, doch wird in den Exponenten ein von der Momentantemperatur

abhängiger Zusatzfaktor c_2 eingehen, der die Deformation der thermischen Äquipotentialflächen bei Windabkühlung berücksichtigt und erst für erhebliches Absinken der Temperatur unter U_0 wesentlich wird.

Da es sich um oszillierende Luftströmungen handelt, wird die Abkühlungszeit t nicht von 0 bis ∞, sondern über die Zeit T einer Periode zu erstrecken sein, und die momentane Beobachtungszeit ist als Bruchteil derselben einzuführen:

$$t = \frac{1}{c_1} \cdot T = \frac{1}{c_1 \cdot n}. \tag{33}$$

Ferner bestehen die Grenzbedingungen:

1. Für $n = 0$ erreicht die Abkühlung ihren für v stationären Wert.
2. Für $n = \infty$ ist die Abkühlung 0.
3. Für $v = 0$ ist die Abkühlung 0.
4. Für $v = \infty$ erreicht die Abkühlung ihren Maximalwert.

Dem genügt eine Endformel folgender Gestalt:

$$U_2 = (U_0 - T_g + \Delta T)\left(1 - e^{-\frac{2\lambda v^2 c_2}{c_f \cdot \varrho_f a (1 + c_1 \cdot n)}}\right) \tag{34}$$

wo

$$c_1 = \text{const.}$$
$$c_2 = f(U_2).$$

Diese Beziehung gewährt den gewünschten qualitativen Einblick in die vorliegenden Verhältnisse. Es läßt sich direkt ablesen, daß, und (mit gewissen Einschränkungen) unter welcher funktionalen Form, hohe Ausgangstemperatur und große Schallamplitude, gute Übergangsleitfähigkeit, geringe Wärmekapazität und kleiner Durchmesser des Drahtes die Amplitude der Wärmewellen günstig beeinflussen. Ferner zeigt sich sofort, daß die Schallerregung keine naturgetreue thermische Abbildung erfährt, sondern die Schallfrequenz verdoppelt reproduziert und die Amplitude der Temperaturwelle im Draht mit steigender Wechselzahl gedrosselt wird.

Beachtet man hier, daß die Ruhelage U_0 nicht Schwingungsmittelpunkt der periodischen Abkühlung ist, sondern die Drahttemperatur um eine durch die $v - \delta R$ Kurvenkrümmung bedingte Mittellage zwischen den Extremalwerten: $U_0 \rightleftarrows U(v_1)$ hin und her pendelt, so ergibt sich bei einsetzender Frequenzabhängigkeit — d. h. wenn die Einstellzeit der thermischen

Gleichgewichte die ihr zur Verfügung stehenden Schwingungszeitabschnitte überschreitet — eine statische Abkühlung des Leiters; diese verkleinert sich mit steigender Frequenz wieder, analog der Verringerung der dynamischen Abkühlung und dadurch bewirkter Annäherung des Schwingungsmittelpunktes an dem Ruhewert U_0 und verschwindet für $n = \infty$.

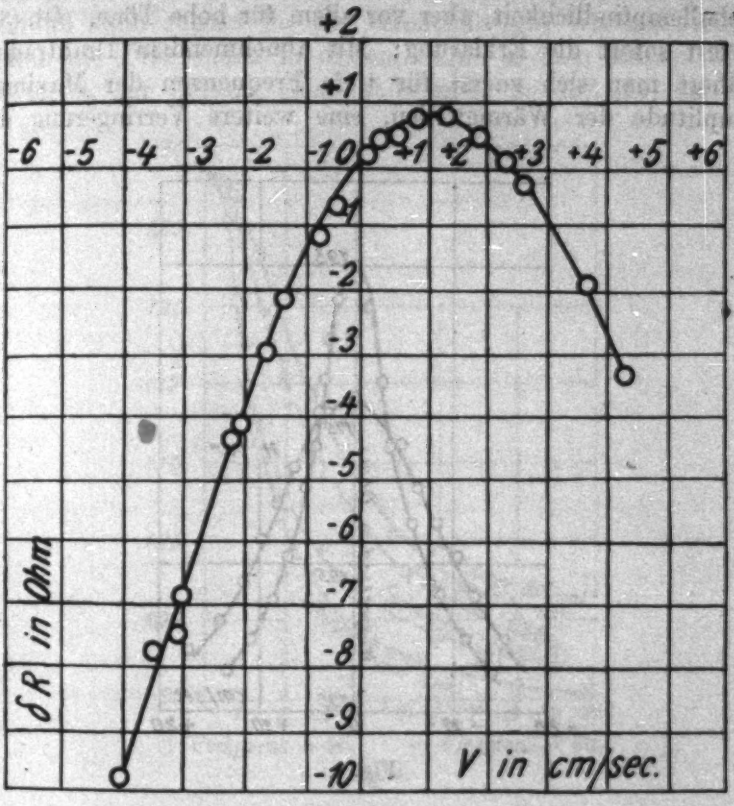


Fig. 2.

Für die Richtigkeit der Gleichung (34) lassen sich einige experimentelle Tatsachen anführen, die sich in zwei englischen Arbeiten jüngsten Datums finden und bisher unerklärt geblieben sind: Tucker und Paris[1]) fanden bei Widerstandsmessungen an ihrem Thermomikrophon im stetigen Luftstrom die in Fig. 2 dargestellte Abhängigkeit, die sich analytisch durch die Beziehung wiedergeben ließ: $\delta R \sim v^2$. Richards[2])

1) Tucker und Paris, a. a. O.
2) R. C. Richards, Phil. Mag. 269. S. 926. 1923.

erhielt bei einer Messung über größere Geschwindigkeitsbereiche das Diagramm Fig. 3. Beide Resultate stimmen unter sich in der parabolischen Anfangskrümmung überein und entsprechen vollkommen den nach (34) gehegten Erwartungen. — Tucker und Paris beobachteten folgenden Effekt: Je feiner der Thermophondraht gewählt wird, desto größer wird seine Schallempfindlichkeit, aber vor allem für hohe Töne. Gl. (34) liefert sofort die Erklärung: Mit abnehmendem Drahtradius nähert man sich zuerst für tiefe Frequenzen der Maximalamplitude der Wärmewellen, eine weitere Verringerung des

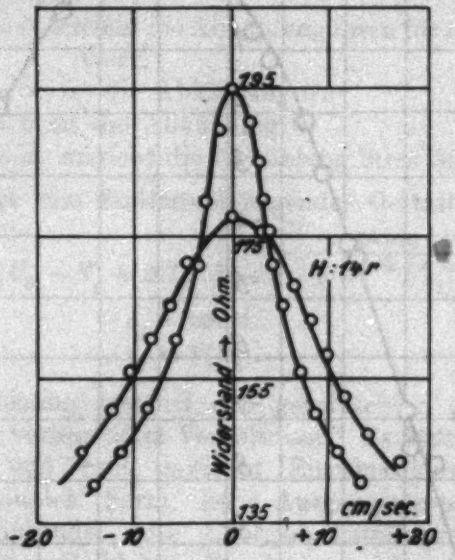
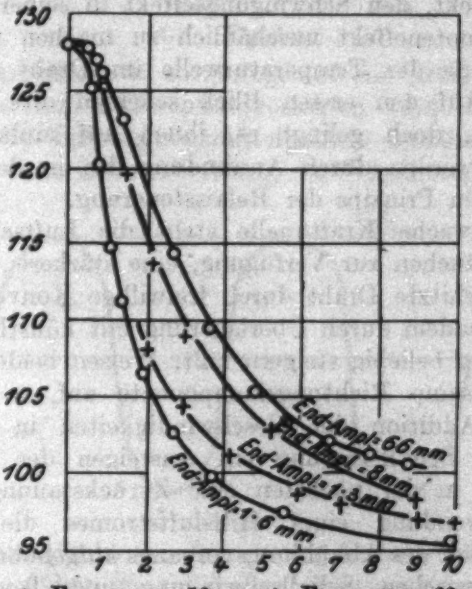


Fig. 3.

Drahtdurchmessers wird also hauptsächlich den höheren Tönen zugute kommen. — Die beiden Forscher stellten das Auftreten eines statischen Abkühlungseffekts fest in Proportionalität zur Schallintensität. Richards untersuchte mit einem an einer Stimmgabel schwingenden Hitzdrahtmikrophon die Verhältnisse genauer und fand, daß statische Abkühlung erst bei mittleren Frequenzen eintritt und dann den Verlauf von Fig. 4 nimmt, wobei sie nahe der Ordinatenachse $\sim v^2$ ist; die Kurven für höhere Frequenzen liegen, auf gleiche Amplituden bezogen, über den andern. Alles steht in bester Übereinstimmung mit

Formel (34), und später zu erwähnende Resultate werden sie weiter sichern.

Unbeachtet blieb bisher noch die Rolle der Wärmestrahlung und freiwilligen Konvektion bei dem Drahtabkühlungsprozeß. Beide wirken auf die Widerstandskurve abflachend ein, da ihr Maximum bei der Drahtruhetemperatur liegt; ihr Einfluß kann ebenso wie die vernachlässigte Wärmeableitung durch die Drahtenden in diesem Sinne in dem Exponentialfaktor c_2 zur Geltung gebracht werden, so daß (34) die all-



○ Frequenz = 50, + Frequenz = 60.

Fig. 4.

gemeine Form des Abkühlungsgesetzes für dünne Drähte verkörpert.

Vom Standpunkte des Thermomikrophonproblems aus betrachtet, erweist sich die durch den Schwingungseffekt im Leiter hervorgerufene Temperaturwelle als gänzlich ungeeignet für eine naturgetreue Nachbildung der Schallerregung. Zugleich wird aber auch bei der normalerweise zwangsläufigen Koppelung des Schwingungs- mit dem Knoteneffekt die Verwendbarkeit des letzteren völlig in Frage gestellt, da beide Wellen sich dank ihrer verschiedenen Frequenzen, Phasen und

Mitteltemperaturen zu völliger Klangentstellung überlagern müssen. Zwar ließe sich die Drahttemperatur so niedrig halten, daß der Schwingungseffekt gegen den Knoteneffekt fast ganz zurückträte, damit wären aber der elektrischen Ausnützung des Knoteneffekts selbst so enge Grenzen gezogen, daß eine praktische Verwertung des Thermomikrophons nicht mehr in Frage käme.

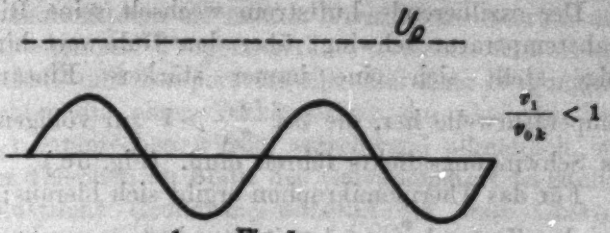
c) Der Konvektionsstromeffekt.

So ist dem ganzen Problem das Urteil gesprochen, falls es nicht glückt, den Schwingungseffekt in seiner Verbindung mit dem Knoteneffekt unschädlich zu machen und zugleich die Amplitude der Temperaturwelle im Draht erheblich zu steigern. Auf den ersten Blick scheinen dies unerfüllbare Forderungen, doch gelingt es, ihnen auf einfachste Weise gerecht zu werden durch Anwendung des in der Physik so viel benutzten Prinzips der Relaissteuerung.

Als schwache Kraftquelle steht die Luftschwingung in den Schallbäuchen zur Verfügung, eine stärkere Gasströmung liefert der erhitzte Draht durch freiwillige Konvektion, deren Größe sich zudem durch Überlagerung mit künstlich erzeugter Luftbewegung beliebig steigern läßt. Weisen beide Strömungen eine gemeinsame Richtungskomponente auf, so erzeugt die vektorielle Addition der Geschwindigkeiten in einer Halbperiode der Schallerregung ein Ansteigen des abkühlenden Gasstromes, in der nächsten eine Zurückstauung. So wird durch Verwendung eines Hilfsluftstromes die Richtungsunabhängigkeit des Abkühlungsvorgangs aufgehoben, Frequenzgleichheit zwischen Schallschwingung und Temperaturwelle hergestellt und durch Einführen eines neuen frei verfügbaren Parameters, der Geschwindigkeit des Konvektionsstromes v_0, die Möglichkeit einer Wirkungsgradsteigerung gegeben.

Im einzelnen läßt sich dies an Hand der Fig. 8 verfolgen: Das Auftreten eines Konvektionsstromes v_0 gleicher bzw. ent. gegengesetzter Richtungskomponente wie die Schallschwingung v_1 drückt den Schwingungsmittelpunkt des Schalluftstromes um einen der Geschwindigkeitskomponente v_{0x} parallel v_1 entsprechenden Betrag unter den Scheitelpunkt der Widerstandskurve (Fig. 8). Je nach der Größe des Quotienten v_1/v_{0x} lassen sich drei Formen der Temperaturwelle im Leiter unterscheiden:

Die Drahttemperatur schwingt um den durch Konvektion erzwungenen Arbeitspunkt hin und her, ohne die Ruhelage für $v_{0k} = 0$, also den Scheitelpunkt, zu erreichen.

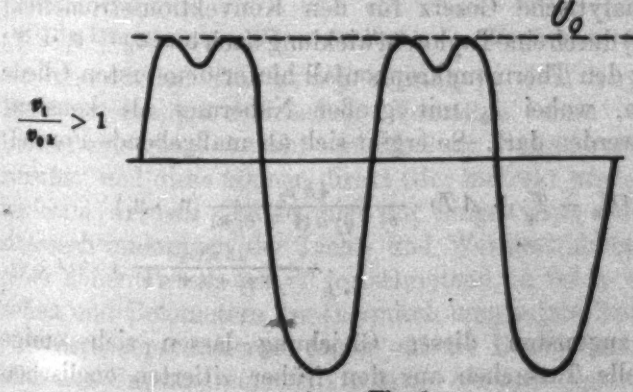


1. Fig. 5a.

Ist die Amplitude v_1 so gering, daß die Arbeitskurve sich durch den ersten Differentialquotienten (des Widerstandsdiagramms) im Schwingungsmittelpunkte annähern läßt, so tritt getreue thermische Abbildung der Schallerregung ein.

2. Fig. 5b.

Der Scheitelpunkt der Kurve, Fig. 3, wird als Extremalwert erreicht, daher zwar die Grundfrequenz noch gewahrt,



3. Fig. 5c.

aber die Form der Temperaturwelle schon mit allen Oberschwingungen belastet, die sich aus dem Verlauf der Widerstandskurve ergeben. (Fig. 5b.)

Der oszillierende Luftstrom wechselt seine Richtung, die Drahttemperatur schwingt über den Ruhewert hinüber. Als Folge stellt sich eine immer stärkere Einsattelung der Temperaturwelle her, die bei $\frac{v_1}{v_{0k}} \geqslant 1$ zur völligen Herrschaft des Schwingungseffekts führen muß. (Fig. 5c.)

Für das Thermomikrophon ergibt sich hieraus: Es kommt nur der Zustand $\frac{v_1}{v_{0k}} < 1$ mit der dort angegebenen und bei normaler Schallintensität wohl immer erfüllten Nebenbedingung in Frage. Bei gegebener Lautstärke wird die Amplitude der Wärmewelle ein Maximum, wenn der Arbeitspunkt durch geeignete Einstellung von v_{0k} an die Stelle größter Steigung der Widerstandskurve verlegt ist. Alle für den Schwingungseffekt im übrigen gewonnenen Beziehungen gelten auch für den Konvektionsstromeffekt, nur die Aussage, daß dank der Frequenzabhängigkeit der thermischen Umsetzung ein statischer Abkühlungseffekt eintreten kann, läßt sich dahin erweitern: Für den Fall schallreiner Übertragung, d. h. wenn die Arbeitskurve eine Gerade ist, tritt, da Schwingungsmittelpunkt und Ruhetemperatur (U_{0k}) zusammenfallen, durch Schalleinwirkung überhaupt keine statische Widerstandsänderung ein. Ist v_1 größer als dieser Bedingung entspricht, so ergibt sich bei der Lage des Schwingungsmittelpunktes auf dem parabolischen Kurventeile eine statische Abkühlung, auf dem exponentiellen Kurvenaste eine statische Erwärmung des Drahtes.

Das analytische Gesetz für den Konvektionsstromeffekt folgt aus (34) durch eine Taylorentwicklung nach $\mathfrak{v} = \mathfrak{v}_0 + \mathfrak{v}_1 \cdot e^{i\omega t}$; diese ist für den Thermomikrophonfall hinter dem ersten Gliede abzubrechen, wobei c_2 mit großer Näherung als konstant betrachtet werden darf. So ergibt sich als maßgebende Formel:

$$(35)\quad \begin{cases} U_2' = (U_0 - T_g + \Delta T) \cdot \dfrac{4h\,c_2}{c_f \cdot \varrho_f\, a\,(1 + c_1 n)}\,(\mathfrak{v}_0 \cdot \mathfrak{v}_1) \\ \qquad \cdot e^{-\frac{2h\,n^2 c_2}{c_f \cdot \varrho_f\, a\,(1 + c_1 n)} + i(\omega t + \varphi)}. \end{cases}$$

Auch zugunsten dieser Gleichung lassen sich einige experimentelle Tatsachen aus den früher zitierten englischen

Arbeiten anführen. Tucker und Paris hatten ihr Resonatormikrophon normalerweise so angebracht, daß der freiwillige Konvektionsstrom dem Schalluftstrome entgegenstrich; in dieser Lage beobachteten sie mittels Dreiröhrenverstärker und Vibrationsgalvanometer Proportionalität zwischen den Amplituden von Schall- und Temperaturwelle. Bei einer Neigung der Mikrophonachse, die einer Verkleinerung des skalaren Produktes ($\mathfrak{v}_0 \mathfrak{v}_1$) entsprechen würde, verschwand allmählich, wie sich mit dem Telephon an Stelle des Galvanometers feststellen ließ, der akustische Grundton, während der erste Oberton bei einer Drehung um 90° beherrschend hervortrat.

3. Zusammenfassung von a) bis c).

Auf zweierlei Weise, so zeigen die bisherigen Überlegungen, lassen sich brauchbar abbildende Umsetzungen von Schallwellen in Temperaturwellen erzielen. Wie weit beide Effekte, da sie normalerweise gekoppelt und gegeneinander phaseverschoben auftreten, sich stören werden, wie weit der neuen Art Klangübertragung überhaupt Realität und technische Verwendbarkeit zukommt, müssen Experimente entscheiden. Die Theorie kann nur vermuten, daß der Konvektionsstromeffekt, richtig ausgenutzt, jedenfalls für niedere Frequenzen den Knoteneffekt überdecken wird, und daß für hohe Frequenzen eine Kollision dank der außerordentlich großen Wechselzahl der klangverzerrenden Obertöne akustisch nicht mehr ins Gewicht fällt; im übrigen muß sie sich der weiteren Frage zuwenden nach den Bedingungen der Umsetzung von Temperaturwellen in bildgetreue Wechselströme.

4. Die Umsetzung: Wärmewellen ⟶ Wechselstromerregung.

Thermische Einwirkung vermag in dem physikalischen und physikalisch-chemischen Verhalten eines elektrischen Leiters eine ganze Anzahl verschiedener Veränderungen hervorzurufen, und diese können direkt oder indirekt wieder elektrisch wirksam werden. Es sei hier nur hingewiesen auf die Intensitätsschwankungen der Licht- und Wärmestrahlung, die, mit einer hohen Potenz von T fortschreitend, in Selen- oder Photozellen und Bolometern die thermisch umgesetzte Schallerregung elektrisch reproduzieren, ferner auf die Benutzungsmöglichkeit aller Art Umwandlungspunkte usw. Am naheliegendsten bleibt

natürlich die direkte Ausnutzung der Widerstandsschwankungen des besprochenen Leiters, die auf einfachste Weise den Heizstrom desselben zur akustisch-elektrischen Übertragung heranziehen würde. Als elektrische Leiter könnten neben metallischen Drähten in sinngemäßer Umdeutung der bisher gewonnenen Resultate auch ionisierte Gasstrecken in Frage kommen, und man käme damit von dem Simonschen „Sprechenden Lichtbogen" zu dem „Hörenden Lichtbogen"; in dieselbe Gruppe von Erscheinungen fallen die in Zeitungsmeldungen kürzlich beschriebenen „Sprechenden Gasflammen" von de Forest.[1])

Im folgenden wird zuerst die Rede sein von der einfachsten elektrischen Abbildung akustischer Erregungen durch die Widerstandsschwankung metallischer Drähte, und von hier aus werden sich dann die weiteren Möglichkeiten ergeben, zu einer Wirkungssteigerung zu gelangen.

a) Wärmewellen ⟶ Widerstandsschwankung metallischer Leiter ⟶ Wechselstrom.

Gegeben sei ein Thermophondraht vom Widerstand R_{U_0} bei Ruhetemperatur U_0, durch Schallerregung setzen Temperaturschwankungen in mäßigen Grenzen ein. Der jeweilige Augenblickswiderstand beträgt:

$$R_U = R_{U_0}\left[1 + \frac{\alpha}{1 + U_0 \cdot \alpha}(U - U_0)\right], \tag{36}$$

α = Temperaturkoeffizient für 0°, U = Augenblickstemperatur.

Der Draht werde von einem Ruhestrom i_0 durchflossen, erzeugt durch eine Batteriespannung E; der Widerstand des Restkreises sei r. Über dem Leiter liegt demnach ein Spannungsabfall:

$$e = \frac{R_{U_0} \cdot E}{R_{U_0} + r} = \frac{E R_{U_0}[1 + \alpha_{U_0} \Delta U]}{(r + R_{U_0})\left(1 + \frac{R_{U_0} \cdot \alpha_{U_0} \Delta U}{r + R_{U_0}}\right)}. \tag{37}$$

Da $R_{U_0} \alpha_{U_0} \cdot \Delta U \ll r + R_{U_0}$ ist, läßt sich die Entwicklung:

$$\left(1 + \frac{R_{U_0} \alpha_{U_0} \cdot \Delta U}{r + R_{U_0}}\right)^{-1} = 1 - \frac{R_{U_0} \alpha_{U_0} \Delta U}{r + R_{U_0}}$$

hinter dem zweiten Gliede abbrechen, d. h. aus (37) wird

1) D. A. Z. 8. Juli 1923.

$$(37a) \qquad e = \frac{E R_{U_0}}{r + R_{U_0}} + \frac{E R_{U_0} \cdot \alpha_{U_0} \cdot r \Delta U}{(r + R_{U_0})^2} ;$$

Spannungsabfall = Ruhespannung + thermisch hervorgerufene Wechselspannung.

Zu beachten bleibt, daß r den Scheinwiderstand des Restkreises mit umfaßt, so daß die Auslegung von (37a) nur für sehr kleine Beträge desselben streng gilt.

Für die durch Schallerregung hervorgerufene Wechselspannung besteht also das Gesetz:

$$(38) \qquad \tilde{e} = \frac{E R_{U_0} \cdot r \cdot \alpha_{U_0} \Delta U}{(r + R_{U_0})^2} = \frac{E R_{U_0} \cdot r \cdot \alpha_{U_0} U_1}{(r + R_{U_0})^2} \cdot e^{i(\omega t + \chi)} .$$

$\tilde{e}$ wird ein Maximum, wenn E, α_{U_0} und ΔU Maximalwerte erreichen und die in der Elektrotechnik überall bei Leistungsübertragung vorkommende Bedingung erfüllt ist: Generatorwiderstand R_{U_0} = Verbraucherwiderstand r. Frequenzgleichheit ist bei der Übertragung gewahrt, die Phaseverschiebung χ zwischen thermischer und elektrischer Welle wird nur dann merkliche Werte annehmen, wenn große Induktivitäten im Thermophonstromkreise liegen.

Betrachtet man das Ergebnis (38) zahlenmäßig, so erscheint der Wirkungsgrad der Umsetzung von Wärmewellen in elektrische nicht sehr günstig. Der Temperaturkoeffizient α liegt bei den meisten Metallen zwischen 0,0035 und 0,0045, d. h. E müßte den praktisch kaum zu realisierenden Wert von 1000 Volt haben, damit bei guter Widerstandsabgleichung die Temperaturschwankung zu etwa 100 Proz. elektrisch umgesetzt würde. Und in Wirklichkeit liegen die Verhältnisse sogar noch schlechter, denn bei Ableitung der Gleichung (38) ist ein Punkt unberücksichtigt geblieben: Dank des positiven Temperaturkoeffizienten der Metalle erhöht eine (akustisch bewirkte) Wärmezufuhr den Drahtwiderstand und schwächt dadurch den Ruhestrom i_0; dieser erhielt aber gerade durch seine Wärmeentwicklung die Gleichgewichtstemperatur U, seine Drosselung wird also ein Sinken der Leitertemperatur hervorrufen, dadurch den Einfluß der thermischen Fremderregung schwächen und die Wechselstromamplitude senken.

b) Wärmewellen ⟶ Widerstandsschwankung elektrolytischer Leiter ⟶ Wechselstrom.

Mit den letzten Überlegungen ist ein Fingerzeig gegeben für bessere Ausnutzung thermisch umgesetzter Schallerregung.

Wenn ein positiver Temperaturkoeffizient schwächend wirkt, wird ein negativer umgekehrt wie durch Saugwirkung die elektrischen Amplituden heben. Als Thermophonmaterial kämen dann allerdings nicht mehr Metalle, sondern „elektrolytische" Leiter in Frage, aber diese haben neben der geeigneten Richtung des Widerstandsabfalls auch noch den Vorteil, Temperaturkoeffizienten zu besitzen, welche die Koeffizienten metallischer Leiter um viele Größenordnungen übertreffen. Außerdem lassen sich mit ihnen erheblich höhere Temperaturen erreichen. Die Schwierigkeiten ihrer Benutzung sind auf der andern Seite recht erheblich, denn meist handelt es sich um schlecht zu bearbeitende und seltene Materialien, die nie in annähernd so geeignete dünne Drahtform zu bringen sind wie etwa Wollastondrähte. Es müßte sich durch Versuche zeigen, ob diese Hindernisse überwindbar sind; als Materialien scheinen besonders in Frage zu kommen: Nernstmasse und reines Bor, das zwischen 0° C und 200° C einen äußerst steilen negativen Temperaturkoeffizienten aufweist.

Als Leitermaterial in demselben Sinne wäre auch der elektrische Lichtbogen zu untersuchen. Da es sich hier um keinen festen Stoff, sondern eine ionisierte Gasstrecke handelt, sind die bisher entwickelten Begriffe auf diesen Fall nur modifiziert anwendbar: immerhin wird der Konvektionsstromeffekt wie oben wirksam sein, nur könnte parallel mit ihm durch den Schall ein rein mechanischer Effekt der Bogenlängenänderung und -Deformation ausgelöst werden, der gleichfalls zu periodischen Widerstandsschwankungen Anlaß gäbe. Hinderlich für eine technische Verwertung werden sich Zischgeräusche und freiwillige Stromschwankungen des Bogens bemerkbar machen, ferner sein Emporbiegen und Flackern beim Betriebe in horizontaler Lage.

c) Indirekte Übertragung: Wärmewellen ⟶ Glühelektronenemission.

Mit der Heranziehung „elektrolytischer" Leiter scheinen die Mittel erschöpft, auf dem Wege der direkten Benutzung des Thermophonruhestromes als Träger des Wechselstromes eine weitere Wirkungssteigerung der akustisch-elektrischen Übertragung zu erreichen. Offen steht aber der schon beim Übergang vom Schwingungseffekt zum Konvektionsstrom-

effekt mit Erfolg beschrittene Weg einer Art Relaisteuerung. Im vorliegenden Falle müßte es sich darum handeln, durch die dem Leiter zugeführten Wärmewellen einen physikalischen Effekt auszulösen, der, mit höheren Potenzen von T fortschreitend, einen elektrischen Strom steuern könnte. Eine solche Möglichkeit liegt vor in der Beeinflussung der Glühelektronenemission bzw. der Ionisierung, die ein glühender Körper in dem umgebenden Gase hervorruft. Benutzt man als Thermophondraht einen zum Glühen gebrachten Körper, so wird der Elektronenaustritt desselben durch Temperaturschwankung nach dem Richardsonschen Gesetz beeinflußt in einer die Linearität bei den betreffenden Temperaturen erheblich übersteigenden Weise; mit entsprechenden Potenzen der Temperatur steigt seine Wirksamkeit als Ionisator. Wird der Glühkörper nun zur Kathode und eine Auffangvorrichtung zur Anode einer elektrischen Spannung gemacht, so muß ein Ionenstrom in dem Gasmedium zwischen beiden Elektroden übergehen, der eine auf die Glühkathode thermisch einwirkende Schallerregung in Stromstärkeschwankungen abbilden wird. Negative Charakteristik des Glühmaterials ist natürlich auch für diesen indirekten Effekt günstig.

Hier wie bei der Übertragung unter b) ist zu beachten, daß teilweise recht stark gekrümmte Stromspannungscharakteristiken vorliegen, also der Arbeitspunkt möglichst an eine Stelle konstanter Steigung zu legen ist, um merkliche Störungen der Schallreinheit durch Oberwellen zu vermeiden.

C. Zusammenfassung.

Die Fragestellung lautete: Ist bildgetreue Umsetzung akustischer in elektrische Wellen unter Benutzung der Wärme als Vermittler zu erreichen? Es ergibt sich, daß drei prinzipiell verschiedene thermische Einwirkungsmöglichkeiten akustischer Erregungen auf elektrische Leiter vorliegen, charakterisiert durch die Wirkung der Schallknoten, der Schallbäuche primär und der Schallbäuche in Verbindung mit einem Konvektionsstrome, also sekundär. Die hierbei auftretenden thermischen Effekte werden dementsprechend Knoteneffekt, Schwingungseffekt und Konvektionsstromeffekt genannt; der erste und dritte kommen, wie nachgewiesen wird, für Thermomikrophonzwecke in Frage. Die weitere Diskussion zeigt, daß wiederum

drei Hauptmöglichkeiten bestehen, die akustisch erregte Wärmewirkung in elektrischen Strömen abzubilden, je nach dem die Natur des Leiters metallisch oder elektrolytisch und die Schaltung des Empfängers im primären Mikrophonkreis oder in sekundär beeinflußten Stromkreisen gewählt wird. Wo die geschilderten Vorgänge strenger Behandlung zugängig sind, werden Entwicklung und Resultate in mathematischer Formulierung gegeben.

Göttingen, Institut für angewandte Elektrizität.

(Eingegangen 9. August 1924.)

6. *Zur Kenntnis der Gold-Kupfer-Legierungen; von Ernst Sedström.*

Die Gold–Kupfer-Legierungen sind mehrmals untersucht worden und die bisherige Ansicht ist wohl die gewesen, daß die beiden Komponenten sowohl im flüssigen als auch im kristallisierten Zustande in allen Verhältnissen miteinander mischbar sind.[1]) In diesem Sinne möchte man beinahe alle bisher vorliegenden Untersuchungen deuten. Unsere Kenntnis von der Konstitution der Metallegierungen haben wir ja im wesentlichen dem Studium der Erstarrrungs- und Umwandlungsvorgänge, der sog. thermischen Analyse, zu verdanken. Das Zustandsdiagramm der Gold–Kupfer-Legierungen ist von Kurnakow und Zemczuzny festgestellt worden.[2]) Die Schmelzkurve hat ein einziges Minimum bei etwa 80 Gew.-Proz. Gold (Typus III nach Roozeboom). Die elektrische Leitfähigkeit ist von Matthiessen[3]) und die Thermokraft von Rudolfi[4]) studiert. Vom Verfasser ist vor einigen Jahren sowohl die Thermokraft als auch die elektrische Leitfähigkeit an 11 Proben gemessen.[5]) Die physikalischen Eigenschaften können gemäß allen diesen Arbeiten durch kettenförmige Linien wiedergegeben werden. Um Vergleiche mit später erwähnten Arbeiten zu ermöglichen, gebe ich meine Thermokraftkurve wieder, da ich diese Größe am genauesten habe messen können (Fig. 1). Nach dem Verfahren von Debye und Scherrer[6]) sind die Legierungen von Kirchner[7]) und Bain[8]) untersucht worden. Sie

1) Vgl. z. B. G. Tammann, Lehrbuch der Metallographie. 3. Aufl. S. 302. Leipzig 1923.

2) Kurnakow u. Zemczuzny, Zeitschr. f. anorgan. Chem. 54. S. 149. 1907.

3) L. Matthiessen, Pogg. Ann. 110. S. 217. 1860.

4) P. Rudolfi, Zeitschr. f. anorg. Chem. 67. S. 65. 1910.

5) E. Sedström, Ann. d. Phys. 59. S. 134. 1919.

6) P. Debye u. P. Scherrer, Götting. Nachr. 1916. S. 1.

7) F. Kirchner, Ann. d. Phys. 69. S. 59. 1922.

8) Bain, Chem. et Met. Eng. 28. S. 21. 1923.

zeigen sämtlich einheitliche Gitter, und zwar flächenzentrierten Typus.

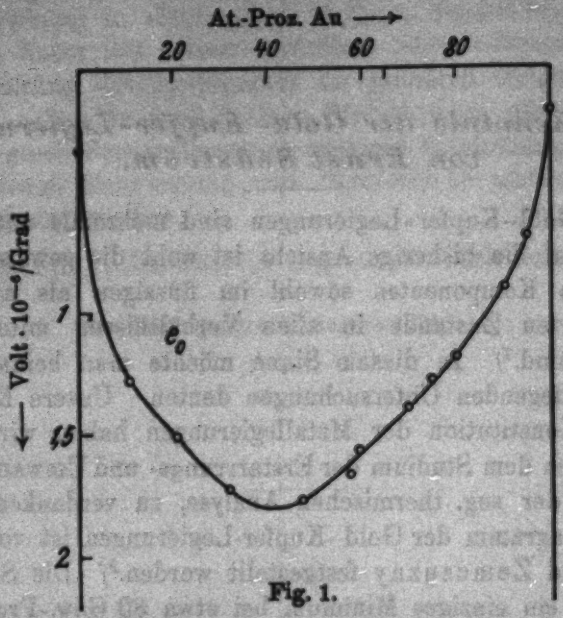


Fig. 1.

Vor einiger Zeit wurde mir aber eine Arbeit über die elektrische Leitfähigkeit und ihren Temperaturkoeffizienten von

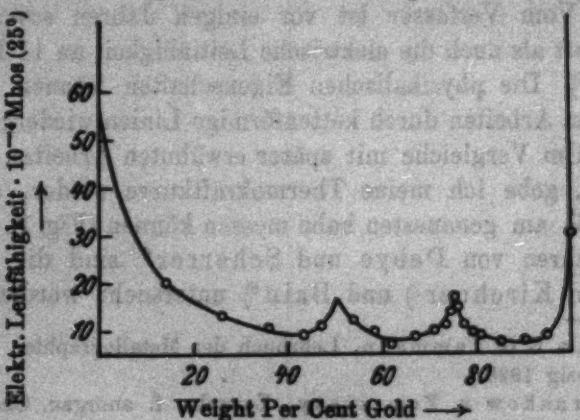


Fig. 2.

Kurnakow, Zemczuzny und Zasedatelev bekannt.[1]) Es scheint mir, als ob diese Arbeit in der deutschen Literatur

1) Kurnakow, Zemczuzny u. Zasedatelev, Journ. of the Inst. of Metals 15. S. 305. 1916.

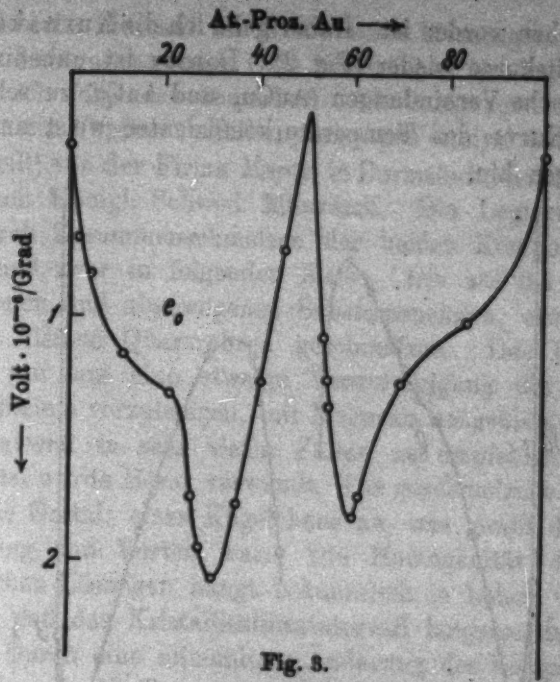


Fig. 8.

Tabelle.

AuCu.

Gew. % Au	Atom % Au	Volt · 10^{-6}/Grad e_0	Ohm/cm · 10^{-6} ϱ_0	$\frac{\text{Watt}}{\text{cm/Grad}}$ λ_0
0	0	− 0,31	1,9	3,55
5,4	1,8	0,68	3,2	2,37
12,4	4,4	0,83	4,7	1,71
27,3	10,9	1,16	7,3	0,91
45,0	20,9	1,32	10,4	0,62
50,8	25,0	1,74	10,8	0,59
54,0	27,4	1,95	11,4	0,52
57,0	30,0	2,08	11,8	0,53
62,6	35,1	1,78	13,0	0,48
67,2	39,8	1,27	13,6	0,47
71,9	45,0	0,73	10,5	0,62
78,1	53,5	1,09	7,6	0,92
78,2	53,7	1,26	7,6	0,85
78,9	54,7	1,37	8,4	0,73
82,1	59,6	1,82	11,6	0,51
82,4	60,2	1,74	11,8	0,83
87,5	69,2	1,28	11,6	0,50
94,1	83,8	1,02	8,0	0,73
100	100	0,34	2,27	2,93

ganz übersehen worden ist. Daher gebe ich die Kurnakowsche Leitfähigkeitskurve wieder (Fig. 2). Daraus ist unbedingt auf zwei chemische Verbindungen ($AuCu_3$ und AuCu) zu schließen. Auch die Kurve des Temperaturkoeffizienten weist auf diese Verbindungen hin.

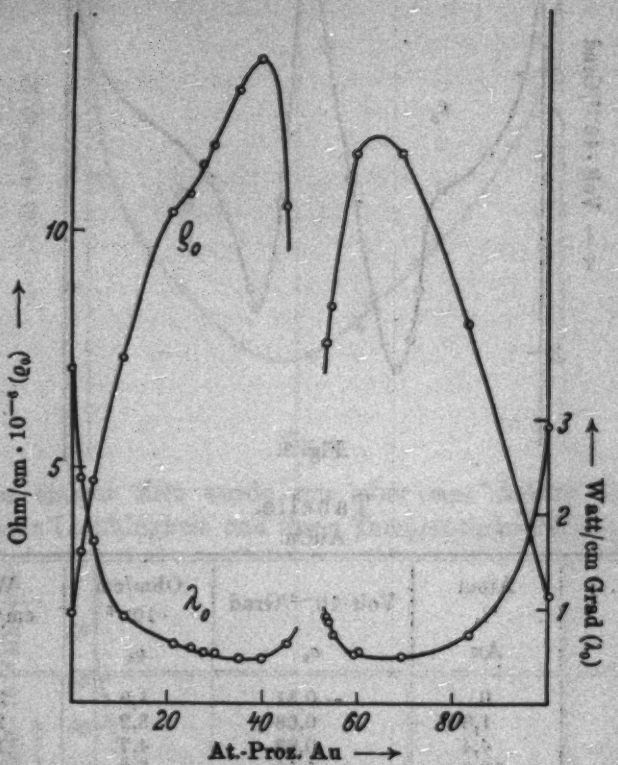


Fig. 4.

Dieses Resultat ist also mit den bisherigen kaum übereinstimmend. Daher bin ich veranlaßt worden, die Sache aufs neue aufzunehmen. Die vorigen von mir untersuchten Legierungen waren in Luft oder Kohlensäure geschmolzen und getempert (Fig. 1). Daher habe ich jetzt die physikalischen Eigenschaften an vakuumgeschmolzenem Material untersucht. Fig. 3 gibt die Thermokräfte, Fig. 4 den elektrischen Widerstand und die thermische Leitfähigkeit wieder. Die Tabelle gibt die Werte der vakuumgeschmolzenen Legierungen genauer an.

Ich gehe hier auf die Methode der Messungen nicht näher ein, da diese an anderem Orte beschrieben worden ist.[1]) Nur möchte ich folgendes bemerken. Als Ausgangsmaterial habe ich benutzt: Cuprum metallic. puriss. pro analysi (elektrolytisch dargestellt) von der Firma Merck in Darmstadt, Gold, besonders rein, vom Königl. Schwed. Münzamt. Die Legierungen sind alle durch Zusammenschmelzen der beiden Komponenten erhalten und zwar in folgender Weise. Die auf 0,1 mg genau berechneten und abgewogenen Substanzmengen, etwa 0,4 mg, sind in kleinen Quarzrohren geschmolzen. Das Innere des Rohres war um eine etwaige Verunreinigung der Schmelze durch Silicium vorzubeugen, mit Magnesia ausgekleidet, das als Tiegelmaterial in sehr vielen Fällen zu empfehlen ist. Als Flußmittel wurde Borax verwandt. Die geschmolzene Legierung nahm die Gestalt eines Kügelchens an, was gewiß der Homogenisierung von Vorteil war. Die Homogenität der festen metallischen Lösungen hängt bekanntlich in hohem Grade davon ab, daß das Kristallisationsintervall langsam durchlaufen wurde. Durch eine allmähliche Änderung des Vorschaltwiderstandes konnte die Temperatur des Ofens beliebig langsam geändert werden. Nach dem Schmelzen wurden die Legierungen zu Drähten mit einer Länge von etwa 8 cm und einem Querschnitt von etwa 1 qmm ausgewalzt. Um die Einwirkungen der mechanischen Vorgeschichte möglichst auszugleichen, wurden die Legierungen nochmals bis in die Nähe ihrer Schmelzpunkte erhitzt.

Die von mir gemessene Größe ist die Peltierwärme gegen Kupfer bei 0°. Gemäß der Thomsonschen Grundgleichung der Thermoelektrizität

$$e = \frac{\pi}{T}$$

habe ich die Thermokräfte gegen Kupfer berechnen können.

e_0 gibt diese Thermokraft in Mikrovolt pro Grad Temperaturdifferenz an. λ_0 ist die Wärmeleitfähigkeit in $\frac{\text{Watt}}{\text{cm/Grad}}$ und ist aus den Angaben der thermoelektrischen Messungen

1) G. Borelius, Ann. d. Phys. 52. S. 398. 1917 u. 56. S. 388. 1918; E. Sedström, Einige physikalische Eigenschaften metallischer Mischkristalle, Dissertation, Stockholm 1924.

nach einer Methode von Borelius berechnet.[1]) Schließlich habe ich den elektrischen Widerstand durch eine einfache Stromspannungsmethode messen können. ρ_0 ist der elektrische Widerstand eines Zentimeterwürfels in Mikroohm bei 0°.

Die verschiedenen physikalischen Eigenschaften der drei Reihen der Gold–Kupfer-Legierungen fallen sofort in die Augen. Fig. 1 zeigt uns den Typus einer vollständigen Mischkristallreihe. Die meisten bisher untersuchten Gold–Kupfer-Legierungen haben eine derartige Konstitution, wie z. B. die von Matthiessen und Rudolfi. Die Kurve von Kurnakow (Fig. 2) weist auf zwei chemische Verbindungen hin (AuCu und $AuCu_3$). In meinen vakuumgeschmolzenen Legierungen tritt nur die erstgenannte Verbindung auf, und ich möchte besonders bemerken, daß diese Verbindung mit dem Minimum der Schmelzkurve zusammenfällt, da man annehmen darf, daß dieses Minimum bei 50 At.-Proz. Au liegt. Ich glaube sagen zu dürfen, daß wir in allen drei Fällen mit ziemlich stabilen Verhältnissen zu tun haben. Es scheint somit wahrscheinlich, daß wir bei verschiedenen Herstellungsweisen etwas verschiedene Gleichgewichtszustände erreichen können.

Die metallischen Verbindungen zeichnen sich ja im allgemeinen durch eine sonderartige Gitterstruktur aus. Ob das auch mit der von mir nachgewiesenen Verbindung (AuCu) der Fall ist, ist noch nicht untersucht. Es ist ja eine offene Frage, ob die Atomarten im Gitter statistisch ungeordnet sind oder nicht.[2]) Vielleicht sind die Atomarten im allgemeinen regellos verteilt, können sich aber bei bestimmten einfachen Atomverhältnissen in einer regelmäßigen Atomverteilung einordnen. Die physikalischen Eigenschaften werden dann in der erwähnten Weise beeinflußt. Auch eine solche Anordnung der Atomarten sollte sich durch Kristallanalyse durch Röntgenstrahlen kundgeben.

Bezüglich der mechanischen Eigenschaften möchte ich erwähnen, daß die Legierungen bei etwa 50 At.-Proz. Au äußerst spröde sind, was aber in der Nähe von 25 At.-Proz. Au durchaus nicht der Fall ist.

---

1) G. Borelius, Ann. d. Phys. 52. S. 898. 1917 u. 56. S. 888. 1918.
2) G. Borelius, Ann. d. Phys. 74. S. 216. 1924.

In diesem Zusammenhang möchte ich auch erwähnen, daß ich die obigen physikalischen Eigenschaften an einer großen Zahl von anderen Legierungen studiert habe: 19 AuAg, 17 CuNi, 17 PdAu, 20 PdAg, 40 PdCu, 7 PdNi, 13 PtCu, 3 AuZn, 3 AuCd, 4 AgZn, 6 AgCd, 4 CuZn, 8 SnAg. Für das Studium der Resultate dieser Untersuchung verweise ich ganz auf meine Dissertation, möchte aber erwähnen, daß es mir in einigen Fällen (PdCu und PtCu) gelungen ist, die Zustandsdiagramme zu berichtigen.[1])

Die vorliegende Arbeit ist im Physikalischen Institut der Technischen Hochschule zu Stockholm ausgeführt worden. Ich möchte dem Direktor des Instituts, Hrn. Prof. Dr. G. Borelius, meinen herzlichsten Dank aussprechen für das rege Interesse, das er immer für meine Arbeit gehegt hat.

Stockholm, Physikal. Institut der Techn. Hochschule,
Juli 1924.

---

1) E. Sedström, Einige physikalische Eigenschaften metallischer Mischkristalle, Dissertation, Stockholm 1924.

(Eingegangen 18. Juli 1924.)

7. *Über die strenge Gültigkeit des Gleichverteilungssatzes bei Oszillatoren und Rotatoren.* [*Bemerkung zu einer Arbeit von George Jaffé*[1])]; *von Richard Becker.*

Befinden sich N elastisch gebundene Atome (Masse m_1, Eigenfrequenz ν) im thermischen Gleichgewicht mit N Atomen eines idealen Gases (Masse m_2), so beträgt nach der klassischen statistischen Mechanik die thermische Energie des Gases $\frac{3}{2}RT$, diejenige der gebundenen Atome (welche in thermischer Hinsicht als Bild eines „festen Körpers" anzusehen sind) $3RT$, die spezifischen Wärmen daher $\frac{3}{2}R$ bzw. $3R$. Dieses Resultat ist insbesondere unabhängig von der Größe der Frequenz ν. Jaffé[1]) weist nun auf die folgende interessante Konsequenz dieses Satzes hin: Ein oszillatorischer Freiheitsgrad soll zwar beim Übergang zu immer größeren ν-Werten (d. h. zu immer festeren Bindungen) stets den gleichen mittleren Energieinhalt kT besitzen, während im Grenzfall absoluter Starrheit der Energieinhalt *unstetig* auf Null heruntergeht. Die Folgerung wird von Jaffé als „logisch wenig befriedigend" bezeichnet. Er fordert demgegenüber, daß auch statistisch die ideale Starrheit sich als stetiger Grenzfall elastischer Deformierbarkeit ergeben müsse, und versucht dementsprechend zu beweisen, daß jener Schluß der statistischen Mechanik nicht zwingend ist, daß diese vielmehr bei richtiger Behandlung eine Ungültigkeit des Gleichverteilungssatzes zuläßt in dem Sinne, daß der Energieinhalt des festen Körpers bei wachsender Festigkeit der Bindung sich in stetiger Weise dem Wert Null nähert.

Der anschauliche physikalische Kern der Jaffé'schen Rechnung ist etwa folgender:

1) G. Jaffé, Ann. d. Phys. 74. S. 628. 1924.

Beim Zusammenstoß zwischen einem gebundenen und einem freien Atom mögen diese z. B. mit einer abstoßenden Kraft aufeinander wirken, welche in stetiger Weise mit abnehmender Entfernung zunimmt. Ob in einem bestimmten Moment des Zusammenstoßes dem gebundenen Atom Energie zugeführt oder entzogen wird, hängt davon ab, ob es durch die abstoßende Kraft beschleunigt oder gebremst wird, d. h. ob die in Richtung der Kraft genommene Komponente seiner Geschwindigkeit der Kraft gleich oder entgegengesetzt gerichtet ist. Wir betrachten nun den Fall einer sehr festen Bindung (großes ν) oder — was auf dasselbe hinauskommt — einer sehr langsamen Bewegung des freien Atoms (kleines T). Ist ν so groß, daß während einer Schwingung des gebundenen Atoms das freie sich nur sehr wenig weiterbewegt, so hat die abstoßende Kraft am Ende der Schwingung noch fast den gleichen Betrag wie zu Beginn derselben, so daß die während einer Hälfte der Schwingung aufgenommene Energie nahezu kompensiert wird durch diejenige, welche während der andern Hälfte abgegeben wird. Die Beeinflussung der Bewegung von m_1 durch den Stoß ist in diesem Fall näherungsweise als statisch zu bezeichen, indem der Stoß lediglich eine vorübergehende, der abstoßenden Kraft entsprechende Verschiebung des Schwingungsmittelpunktes zur Folge hat. Nach Beendigung des Stoßes hat m_1 fast dieselbe Schwingungsenergie wie vorher, während das freie Atom nahezu elastisch reflektiert wird.[1]) Die während eines Stoßes übertragene Energie nähert sich also mit zunehmender Festigkeit der Bindung tatsächlich stetig dem Wert Null.

Aus diesem Verhalten leitet nun Jaffé die Existenz einer „Grenzinvariante" ab, indem er behauptet, daß, wenn E_1 und E_2 bzw. E_1' und E_2' die Energien des gebundenen und freien Atoms vor bzw. nach dem Stoß bedeuten, im Fall extrem fester Bindung nicht nur

1) Diese Art der Beeinflussung wird in der Atomtheorie als adiabatisch bezeichnet. In der Experimentalphysik versucht man einen analogen Vorgang zu realisieren, wenn man zur Registrierung des zeitlichen Verlaufs einer schnell veränderlichen Größe für eine möglichst hohe Eigenfrequenz des Meßinstruments (Membran, Galvanometer) Sorge trägt.

(1a) $$E_1 + E_2 = E_1' + E_2'$$

ist, sondern auch einzeln

(1b) $$E_1 = E_1' \quad \text{und} \quad E_2 = E_2'.$$

Sobald außer (1a) auch (1b) erfüllt ist, kann offenbar von einer Gültigkeit des Gleichverteilungssatzes keine Rede sein, da ja dann ein gebundenes Atom einem bewegten keine Energie entziehen oder zuführen kann. Hieraus zieht Jaffé den Schluß, daß bei hinreichend fester Bindung ein Gas vom Energieinhalt $\frac{3}{2}RT$ sich mit dem „festen" Körper im Gleichgewicht befinden kann, auch wenn letzterer einen von $3RT$ weit (insbesondere nach unten) abweichenden Energieinhalt besitzt.[1])

Dieser Schlußfolgerung liegt offenbar eine Verkennung des Begriffes „thermisches Gleichgewicht" zugrunde. In Wirklichkeit ist nämlich Gleichung (1b) zu ersetzen durch

(1c) $$E_1 = E_1' + \varepsilon; \quad E_2 = E_2' - \varepsilon,$$

wo die für uns wesentliche Eigenschaft von ε darin besteht, daß es mit unbegrenzt wachsendem ν *stetig* gegen Null geht. Durch Wahl eines hinreichend großen ν-Wertes können wir zwar erreichen, daß die beim einzelnen Stoß ausgetauschte Energie unter einen beliebig kleinen (aber endlichen) Betrag sinkt. Das bedeutet jedoch keineswegs eine Durchbrechung des Gleichverteilungssatzes, sondern hat nur zur Folge, daß die *Geschwindigkeit*, mit welcher das thermische Gleichgewicht sich einstellt, unter einen vorgegebenen Betrag herabgedrückt werden kann. Die Zeitdauer bis zur Einstellung des Gleichgewichts kann bei großen ν-Werten ungeheuer groß werden,

---

1) Die Bemerkungen des Textes beschränken sich auf § 1 der Jaffé'schen Arbeit, in welchem der Fall extrem großer ν-Werte bei Oszillatoren behandelt wird. Sie gelten jedoch fast unverändert auch für die in § 2 behandelten Rotatoren. Die Überlegungen des § 3, welche sich auf beliebige ν-Werte erstrecken, können vor allem deshalb nicht als beweisend angesehen werden, weil die in Gl. (67) dargestellte „Invariante" periodisch von der Zeit abhängt und daher nur in diskreten Zeitpunkten den gleichen Wert besitzt, wie auch von Jaffé selbst bei ihrer Herleitung angegeben wird.

dagegen ist das Gleichgewicht selbst exakt durch den klassischen Wert $3RT$ gegeben. Man übersieht danach die Verhältnisse leicht durch folgenden Gedankenversuch:

Wir lassen ein Grammatom eines Gases von der Temperatur T_0 in ein Gefäß einströmen, welches ein Grammatom des festen Körpers vom Energieinhalt Null enthält. Nach der Mischungsregel erwarten wir auf Grund der klassischen statistischen Mechanik eine von ν unabhängige Endtemperatur des Gases von der Größe $T = T_0 \cdot \frac{3}{2}R : (\frac{3}{2}R + 3R)$. Die Zeit jedoch, welche bis zum Einstellen dieser Temperatur verstreicht, können wir durch Vergrößerung von ν beliebig ausdehnen. Solange sie nach Sekunden oder nach Stunden zählt, wird man eine experimentelle Bestätigung des Gleichverteilungssatzes erwarten. Zählt sie aber nach vielen Jahrtausenden, so wird man praktisch keine Abkühlung des Gases beobachten und daher für den festen Körper die spezifische Wärme Null konstatieren, ein Resultat, welches aber nicht in einer Ungültigkeit des Gleichverteilungssatzes, sondern in der zu kurzen Lebensdauer des Experimentators seine Ursache hat.

Wir kommen somit zu dem Ergebnis, daß die Behauptung der klassischen statistischen Mechanik von der unstetigen Änderung des Energieinhalts beim Übergang von sehr fester zu absolut starrer Bindung in vollem Umfang aufrecht zu erhalten ist, daß jedoch dieser Unstetigkeit kein experimentell zugängliches Gegenstück in der Erfahrungswelt entspricht, da die zu ihrer Beobachtung erforderlichen Zeiträume mit zunehmender Starrheit unbegrenzt anwachsen.[1])

Man kann wohl mit Sicherheit behaupten, daß die beobachteten Unterschreitungen von $3R$ bei der spezifischen Wärme fester Körper nicht in dieser Weise zu erklären sind. Denn alsdann müßte bei Werten, die zwischen 0 und $3R$ liegen, der Wärmeaustausch zwischen Gas und festem Körper in auffallend langsamer Weise erfolgen, wovon aber nie etwas

1) Die hier auftretende gedankliche Schwierigkeit ist keineswegs eine besondere Eigentümlichkeit des vorliegenden Problems. Man findet sie z. B. immer dann, wenn man das *Endresultat* von zwei Bewegungen vergleicht, von denen die eine mit einer beliebig kleinen, aber endlichen Geschwindigkeit, die andere jedoch mit der Geschwindigkeit Null erfolgt.

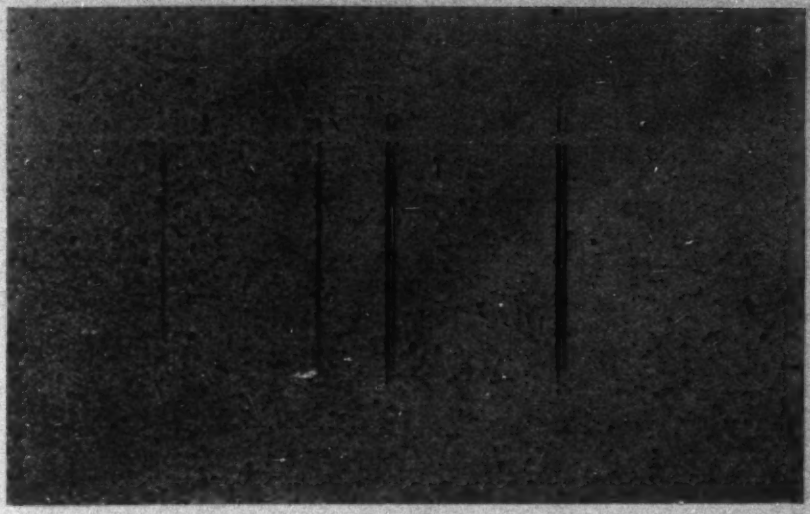
beobachtet wurde. Man muß vielmehr jene Unterschreitungen ansehen als eine experimentelle Widerlegung der mechanischen Ansätze, welche der klassischen statistischen Mechanik zugrunde liegen. Von den Gesetzen, welche an deren Stelle zu treten haben, wissen wir in quantitativer Hinsicht bisher nur soviel, als daß sie in ihrer Wirkung der bekannten Bedingung von Klein und Rosseland[1]) genügen müssen. Auf jeden Fall ist es interessant zu bemerken, daß die klassische Statistik gerade für solche Werte von ν und T versagt, wo sie nach dem vorstehenden einen merklich verzögerten Wärmeaustausch würde erwarten lassen.

Berlin-Grunewald, August 1924.

1) O. Klein u. S. Rosseland, Zeitschr. f. Phys. 4. S. 46. 1921.

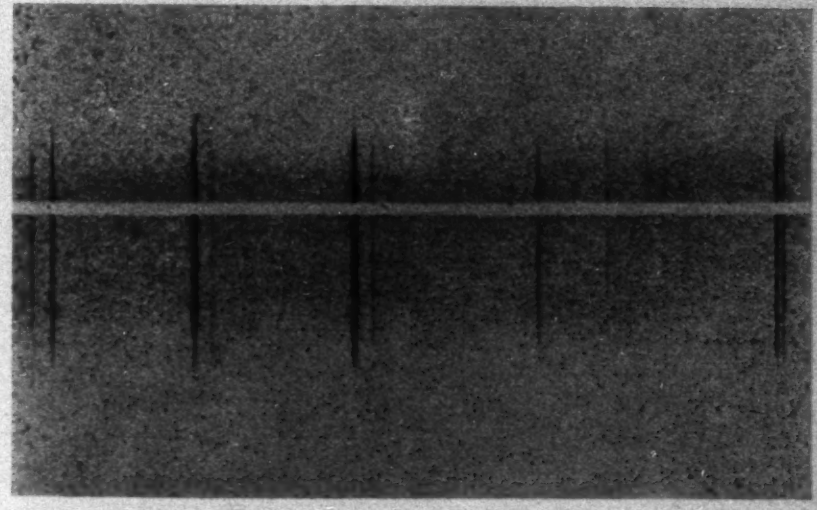
(Eingegangen 15. August 1924.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.



β_1 ZnK β_1 CuK $\alpha_1\,\alpha_2$ ZnK $\alpha_1\,\alpha_2$ CuK

Fig. 3 (9fache Vergrößerung).



$\beta_2\,\beta_1$ AuL $\alpha_1\,\alpha_2$ PbL $\alpha_1\,\alpha_2$ AuL β_1 CuK $\alpha_1\,\alpha_2$ CuK

Fig. 4 (9fache Vergrößerung).

K. Lang.

1924. № 22.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 75.

1. *Über die Phosphoreszenzeigenschaften der seltenen Erden in Erdalkaliphosphoren. II*[1]*);* von *Rudolf Tomaschek.*

(Aus dem Radiologischen Institut der Universität Heidelberg.)

B. Einfluß des Grundmaterials auf die Emission und Aufspeicherung.

Die in Teil I angeführten Ergebnisse setzen uns in den Stand, auf den Einfluß der einzelnen Faktoren vergleichend einzugehen. Wir haben zweierlei Einflüsse des Grundmaterials zu beachten: Erstens diejenigen, welche vom Erdalkaliatom ihren Ausgangspunkt nehmen, und zweitens diejenigen, welche im Gattungsatom ihre Ursachen haben. Jeder dieser beiden Einflüsse ruft Änderungen, einerseits in der Aufspeicherung, andererseits in der Emission hervor.

Im folgenden sollen zunächst die Ergebnisse in ihrer gegenseitigen Beziehung zusammengestellt werden, um im letzten Kapitel zur Gewinnung weiterer Vorstellungen über den Zentrenbau verwertet werden zu können.

a) Einfluß des Erdalkaliatoms.

α) Einfluß auf den Aufspeicherungsvorgang.

1. *Intensität und Dauer.* Der Einfluß auf diese Faktoren ist sehr groß und kann unter Umständen bis zur völligen Unfähigkeit des Leuchtens sich steigern. In allen Fällen, wo sämtliche drei Erdalkalien untersucht wurden, zeigte sich stets ein mit dem Atomgewicht stufenweise fortschreitender und nicht wechselnder, etwa bei Sr ein Maximum oder Minimum aufweisender Einfluß. Zur Beurteilung der Fähigkeit, leuchtfähige Zentren zu bilden, ist hierbei die Lichtsumme maßgebend, wie sie sich durch Belichtung der Phosphore in der Nähe des unteren Momentanzustandes und allmähliche Erwärmung bis zum oberen Momentanzustand auch okular schon recht gut beurteilen läßt. Die Intensität bei Zimmertemperatur

1) Zweiter Teil der Heidelberger Habilitationsschrift. Teil I s. Ann. d. Phys. 75. S. 109. 1924.

ist hierfür, auch bei ähnlichen Temperatureigenschaften, nicht immer maßgebend. So ist SrSSm bei Zimmertemperatur fast heller als CaSSm, seine Lichtsumme jedoch schon bedeutend geringer, während sich der noch größere Abfall bei BaSSm auch in der Intensität des Nachleuchtens bei Zimmertemperatur bemerkbar macht.

Die analoge Abnahme zeigt sich bei den Samariumoxydphosphoren, unter denen BaOSm überhaupt nicht, SrOSm mittelmäßig leuchtet, während CaOSm zu den hellsten und dauerndsten, überhaupt herstellbaren Oxydphosphoren gehört.

Die Praseodymphosphore zeigen in ihrer α-Gruppe, sowohl in Oxyd als auch in Sulfid, das gleiche Verhalten wie Samarium. Die β-Gruppe hingegen weist den entgegengesetzten Gang auf und stimmt dabei mit dem des Terbiums überein. Über die sich daraus vielleicht ergebenden Schlüsse siehe Teil I, S. 139. Die Oxyd- und Sulfidreihen verhalten sich also analog, wodurch es deutlich wird, daß es sich um einen spezifischen Einfluß des Erdalkaliatoms handelt. Der Gang bei den einzelnen Elementen der seltenen Erden ist hierbei unter Umständen entgegengesetzt, trotz ihrer großen chemischen Ähnlichkeit. Dies macht die obige Annahme einer verschiedenartigen Valenzbetätigung bei dem Auftreten verschiedener Banden, gegenüber der Annahme einer bloßen Beeinflussung durch verschiedene Kristallstruktur des Grundmaterials[1]) bei den hier vorliegenden Phosphoren noch wahrscheinlicher.

2. *Temperaturlage.* Die bei den Schwermetallphosphoren gemachten Erfahrungen[2]) sind auch hier durchaus bestätigt worden; die Temperaturlage sinkt von Calcium über Strontium zu Barium, wobei natürlich die manchmal bessere Ausbildung der Phosphoreszenzfähigkeit in entgegengesetzter Richtung diesen Einfluß etwas mildert und in einigen Fällen verwischt (z. B. SrOPrß).

3. Der Einfluß auf die *Erregungsverteilung* entspricht ebenfalls vollkommen den bei den Schwermetallphosphoren gewonnenen Ergebnissen. Sie geht von Calcium zu Barium für das gleiche Maximum der analogen Bande zu längeren

1) E. Tiede u. A. Schleede, Zeitschr. f. Elektrochem. 29. S. 306. 1923.
2) Vgl. F. Schmidt, Ann. d. Phys. 63. S. 292. 1920; an Sulfidphosphoren bereits P. Lenard u. V. Klatt, Ann. d. Phys. 15. S. 225. 1904.

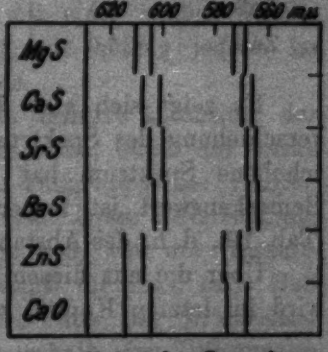
Wellen über, entsprechend der Änderung der Dielektrizitätskonstante. Ebenso läßt sich ein Einfluß auf die Stärke der Ausbildung der einzelnen d-Maxima insofern erkennen, als die längerwelligen Erregungsstellen bei Übergang zu Strontium und Barium besser ausgebildet sind. Die größte Zahl gut hervortretender Maxima kommt bei den Strontiumphosphoren vor (z. B. SrSPrß).

β) Einfluß auf die Emission.

Es sind drei verschiedene Fälle zu unterscheiden: Eine Änderung erstens der Wellenlänge mit Wechsel des Erdalkaliatoms, zweitens der relativen Intensität der einzelnen Linien zueinander, und drittens der Schärfe der Linien. Das Studium dieser Einflüsse wurde an den Samariumphosphoren, die sich durch die Schärfe der Linien sehr gut dazu eignen, vorgenommen.

1. Verschiebungen der Wellenlängen.

Das Ergebnis des Vergleiches ist gegenüber den bei den Erdalkaliphosphoren vorliegenden Verhältnissen überraschend. Das Spektrum wird nämlich mit steigendem Atomgewicht des Erdalkalis nach den *kürzeren* Wellen verschoben (vgl. Fig. 2). Es sind zwei Erscheinungen zu unterscheiden, welche vielleicht auf zwei verschiedene Ursachen schließen lassen: Erstens die Verschiebung des Gesamtspektrums und zweitens eine Änderung der Dublettabstände der Hauptlinien.



Hauptlinien der Samariumphosphore in verschiedenem Grundmaterial

Fig. 2.[1])

Um ersteren Einfluß rein zu bekommen, müssen wir daher die Mittel aus den Wellenlängen der Hauptlinienpaare vergleichen, wie es in der Tab. 10 vorgenommen ist.

Die Verschiebung von Calciumsulfid zu Strontiumsulfid ist also etwa doppelt so groß als die von Strontium zu Barium. Sehr auffallend ist die große Verschiebung bei Zinksulfid und zwar nach langen Wellen.

1) Die Intensitätsverhältnisse sind in der Figur nicht zum Ausdruck gebracht.

Tabelle 10.

Grundmaterial	Teilgruppe α_b mμ	Teilgruppe α_e mμ	$\Delta\lambda$ Mittel mμ	$\Delta\lambda$ $\alpha_b-\alpha_e$ mμ
CaS	604,2	568,0		36,2
SrS	602,5	566,3	1,7	36,2
BaS	601,5	565,5	0,9	36,0
ZnS	611,5	574,0	6,6 gegen CaS	37,5

Der Einfluß auf die Abstände der einzelnen Doppellinien ist nicht so genau anzugeben, da die Meßgenauigkeit bei diesen, namentlich bei Bariumsulfid etwas breiten, Linien zu wünschen übrig läßt. Immerhin gibt die Tab. 11 einen Anhaltspunkt für den Gang der Verschiebung.

Tabelle 11.

Grundmaterial	Intervallbreite in mμ α_b	α_e	Mittel	α_b/α_e
CaS	6,5	4,0	5,25	1,6
SrS	5,0	3,5	4,25	1,4
BaS	4,5	4,0	4,25	1,1
ZnS	7,0	6,0	6,5	1,2

Es zeigt sich also derselbe Gang wie bei der Gesamtverschiebung des Spektrums, d. h. das mehr nach Violett verschobene Spektrum hat auch den kleineren Dublettabstand. Bemerkenswert ist ferner die Konstanz des Wertes $\alpha_b-\alpha_e$ (Tab. 10), d. h. des Abstandes der beiden Teilgruppen.

Über die aus diesen Beobachtungen zu ziehenden Schlüsse wird im letzten Kapitel zu sprechen sein.

2. Relative Intensität.

Um den Einfluß des Erdalkaliatoms auf die relative Intensität der Linien zu untersuchen, wurden die einzelnen Teilgruppen der Samariumsulfidphosphore mit dem Spektralphotometer[1]) untersucht bei Erregung mit dem, durch ein doppeltes Violett-Ultraviolettglas gefilterten Licht einer Kohlen-

1) Vgl. Teil I, S. 113.

bogenlampe, welche sich als durchaus genügend konstant erwies. Da die Dispersion des verwendeten Apparates zur getrennten Untersuchung jeder einzelnen Linie nicht ausreichte, indem dann die zu vergleichenden Felder zu klein wurden, wodurch die Meßgenauigkeit litt, wurde der Spalt stets so weit verbreitert, daß die jeweils gemessenen Doppellinien eben zusammenstießen, und das Gesamtfeld beider gemessen.[1]) Nur bei der roten Gruppe wurde das gesamte Gebiet von 660—640 mμ in einem gemessen. Die Zahlen sind Mittelwerte aus einer großen Zahl von Beobachtungen an verschiedenen Phosphoren, die untereinander gut übereinstimmen und sind auf die Helligkeit der α_b-Gruppe bezogen (Tab. 12). Die Helligkeit

Tabelle 12.

Grundmaterial	Relative Helligkeit der Teilgruppen		
	α_a	α_b	α_c
CaS	0,65	1,0	0,63
SrS	0,78	1,0	0,69
BaS	1,05	1,0	0,67

des Untergrundes, herrührend vom erregenden Licht, wurde hierbei unter gleichen Bedingungen mit einer weißen Fläche bestimmt und in Rechnung gesetzt, sie betrug jedoch im Höchstfalle einige Prozent des Wertes.

Es ist also ein Einfluß auf die relative Intensität der Teilbanden, wie die Tabelle zeigt, vorhanden, wobei die starke Steigerung der Intensität der roten Teilgruppe des BaSSm auf fast das Doppelte bemerkenswert ist. Diese Untersuchung wurde hauptsächlich deshalb unternommen, weil der Gesamtbau der Spektren (wie z. B. Fig. 2 zeigt) für CaS, SrS, BaS einander sehr ähnlich ist, namentlich was die Intensitätsverhältnisse der einzelnen Linien innerhalb der Teilgruppen betrifft. Es ist also doch ein Einfluß des Erdalkaliatoms auf die relative Helligkeit der Teilgruppen als Ganze untereinander vorhanden.

Sehr deutlich macht sich der Einfluß des Grundmaterials auf die einzelnen Linien des Spektrums aber bei Zinksulfid geltend, wie schon der Vergleich mit den analogen Linien des

1) Über die Berechtigung dieses Verfahrens vgl. S. 577.

Calciumsulfids in den Tab. 5 u. 2 beweist. Während bei CaS beide Linien der Hauptdubletts etwa gleich hell sind, ist in ZnS die kurzwelligere Komponente heller. Am auffallendsten ist die sehr große Intensität der Linie 655 bei ZnS gegenüber der annähernd gleichen Helligkeit aller vier Doppellinien der α_2-Gruppe in CaS.

Zusammenfassend ergibt sich also ein Einfluß des Grundmaterials auf die relative Intensität der Teilgruppen untereinander und eine, bei den Erdalkalien unmerkliche, bei ZnS sehr stark hervortretende Verschiebung der relativen Helligkeit der einzelnen Linien.

3. Schärfe der Linien.

Auch diese zeigt einen ausgesprochenen Gang mit dem Atomgewicht, und zwar nimmt sie bei Übergang von Calcium zu Barium sehr merklich ab. Während die Breite einer Hauptlinie von CaSSm bei genügend hoher Konzentration an Samarium und Zimmertemperatur auf etwa 0,2—0,3 mμ zu schätzen ist[1]), beträgt sie für die analogen Linien in BaSSm etwa 2 mμ. Außerdem werden die Linien in BaS verwaschen. Noch stärker ausgeprägt ist dies bei den Samariumoxydphosphoren, wo die in CaO scharfen Linien in etwa 8 mμ breite Banden in BaO übergehen.

Einfluß der Temperatur auf die Schärfe der Linien.

Im folgenden seien noch einige Beobachtungen eingeschaltet, welche sich auf die Schärfe der Linien beziehen.

Der Einfluß der Temperatur äußert sich in einer Verbreiterung der Linien bei steigender Temperatur. So sind z. B. die Linien des CaSSm bei der Temperatur der flüssigen Luft äußerst fein und in ihrer Breite nicht von den Linien einer Edelgasglühlampe zu unterscheiden. Mit steigender Temperatur werden sie breiter und in der Hitze (etwa bei 350°) ist an ihrer Stelle nur mehr eine verwaschene Bande zu sehen. Es ist sehr interessant, im Phosphoroskop (Heizvorrichtung; etwa drei Schläge in der Sekunde) zu beobachten, wie diese Umwandlung der Linien vor sich geht. Die Linien verbreitern

1) Vgl. auch H. du Bois u. G. J. Elias, Ann. d. Phys. 35. S. 677. 1911, denen wohl ein Phosphor mit ziemlich geringem Metallgehalt zur Verfügung stand.

sich nämlich nicht beim Erwärmen in kontinuierlichem Übergang, sondern von etwa 200° an tritt um die Linie ein Hof auf, in dem sie scharf zu sehen ist. Je höher die Temperatur steigt, um so mehr verschwindet die Linie in dem an Intensität zunehmenden Hofe, bleibt aber immer noch bis zum Unmerklichwerden scharf. Der umgekehrte Vorgang tritt bei Beobachtung während des Abkühlens auf.

Man kann nun die beobachteten Tatsachen in der Anschauung zusammenfassen, daß die Schärfe der Linien nicht von der absoluten Höhe der Temperatur des Phosphors abhängt, sondern, daß die Entfernung von ihrem oberen Momentanzustand für die Schärfe maßgebend ist, der Temperaturzustand der Linie also in einem auf dem oberen Momentanzustand bezogenen Temperaturmaß ausgedrückt werden kann.

So läßt sich zwanglos die, sonst nur schwer verständliche, steigende Verbreiterung bei Übergang von Calciumsulfid zu Strontiumsulfid und Bariumsulfid verstehen. Eine besondere Stütze erhält diese Annahme aber durch das Verhalten der bei Zimmertemperatur nahe ihrem oberen Momentanzustand befindlichen CaSPrß-Bande, deren Temperaturverhalten Teil I, S. 133 beschrieben ist, und welche bei Zimmertemperatur äußerst diffus, bei den tieferen Temperaturen ihres besten Nachleuchtens ziemlich scharf wird.

Ferner sei hier auf die verschiedene Schärfe der Phosphoreszenzspektren der einzelnen seltenen Erden hingewiesen, zu deren Erklärung wohl Zusammenhänge mit dem Aufbau der äußern Elektronenhülle aufzusuchen sein werden.

Über den Wechsel der Schärfe bei Übergang von Oxyd zu Sulfid vgl. S. 570; bei Änderung der Konzentration des wirksamen Metalls Teil I, S. 136.

b) Einfluß des Gattungsatoms.

α) Einfluß auf den Aufspeicherungsvorgang.

1. Intensität und Dauer.

Wie bei den Schwermetallphosphoren ist die Ausbildung der Phosphoreszenzfähigkeit in Sulfid und Oxyd verschieden. Während z. B. Sm in BaS noch, wenn auch mäßiges, Nachleuchten ergibt, ist dieses in BaO bereits fast Null. Ebenso tritt Prß in CaS gut auf, in CaO nur spurenweise. Es scheint

sich jedoch in allen diesen Fällen nicht so sehr um einen grundlegenden, als vielmehr um einen gradweisen Unterschied zu handeln, indem beispielsweise beide oben erwähnten Fälle am Ende einer abfallenden Reihe stehen und daher als Ergebnis eines verschieden raschen Abfalles der Phosphoreszenzfähigkeit aufgefaßt werden können. Es scheint vielmehr die Aussage berechtigt, daß eine in Oxyd stark und dauernd nachleuchtende Bande auch in Sulfid gut nachleuchtet und umgekehrt. Beispiele hierfür sind CaSm, CaPrα, SrPrβ, SrTb.

2. Temperaturlage.

Die bei den Schwermetallphosphoren aufgestellte Regel, daß Oxydphosphore eine höhere Temperaturlage besitzen als Sulfidphosphore[1]), scheint auch hier zu gelten. Eine Ausnahme machen die Samariumphosphore, welche eine auffallend tiefe Lage der Oxydphosphoreszenz zeigen und sich hierin kaum von den Sulfidphosphoren unterscheiden, wie sich in der annähernd gleichen Höhe des obern Momentanzustands in Calcium zeigt, während SrSm sogar eine um 180° höhere Temperaturlage des Sulfids aufweist.

Während die Erklärung letzterer Anomalie wohl in dem raschen Abfall der Ausbildungsfähigkeit des Nachleuchtens in Oxyd zu suchen sein dürfte[2]), scheint die große Helligkeit der CaOSm-Phosphore bei tieferen Temperaturen, wie bereits Teil I, S. 116 erwähnt, auf das Vorhandensein sehr viel kurzer Zentren zurückführbar zu sein. Diese Phosphore enthalten nämlich die relativ sehr große Menge von etwa 0,002 g Sm auf 1 g CaO. Ähnlich hohe optimale Konzentrationen treten bei den Schwermetallphosphoren nur bei Mangan auf, welches durch die helle Farbe seines Sulfids ausgezeichnet ist.[3]) Die Möglichkeit der Anwendung so hoher Konzentrationen scheint in vorliegendem Falle den gleichen Grund zu haben, da die Salze und Lösungen des Samariums nur außerordentlich schwach gefärbt sind.

3. Erregungsverteilung.

Die Erscheinungen sind denen bei den Schwermetallphosphoren gemachten Erfahrungen analog. So ist auch hier

1) Vgl. F. Schmidt, Ann. d. Phys. 63. S. 292. 1920.

2) Vgl. oben.

3) Auch die Manganoxydphosphore weisen eine tiefere Temperaturlage auf, als die meisten anderen Oxydphosphore.

die schlechte Ausbildung der langwelligen d-Maxima erwähnenswert, wie sie namentlich bei CaOSm auftritt, sowie die Ausbildung von meist nur einem ausgeprägten d-Maximum (z. B. CaOPr, CaOSm, CaOTb). Die Calciumoxydphosphore klingen auch in den vorliegenden Fällen, selbst bei großer erregender Intensität, solange man sich hierbei unterhalb des Temperaturgebietes ihres optimalen Leuchtens befindet, nur sehr langsam an, was in einigen Fällen bei verschiedenen Phosphorproben sehr deutlich beobachtet wurde.

β) Einfluß auf den Emissionsvorgang.

Dieser wurde wiederum an den Samariumphosphoren, als den am besten geeigneten, untersucht.

Das Aussehen des Spektrums wird durch den Übergang von Oxyd zu Sulfid zwar in stärkerem Maße geändert, als bei Wechsel des Erdalkaliatoms in einer Phosphorgattung, der Gesamtaufbau des Spektrums bleibt jedoch erhalten. Es ist bei beiden eine breite, gleichmäßig helle, rote Teilgruppe (α_a) vorhanden und zwei durch sehr helle Doppellinien gekennzeichnete, kurzwelligere Teilgruppen (α_b, α_c) von ähnlichem Bau.

1. Verschiebungen der Wellenlängen.

Wir wenden hier die analogen Überlegungen an, wie S. 563 und unterscheiden eine Verschiebung des Gesamtspektrums und eine Änderung des Abstandes innerhalb der Doppellinien. Für erstere ergibt sich (Tab. 13), daß die Gesamtverschiebung bei Übergang von Sulfid zu Oxyd nach längeren Wellen zu liegt und etwa dreimal so groß ist, als bei dem Übergang von Calcium zu Strontium in Sulfid.

Tabelle 13.

Grundmaterial	α_b mμ	α_c mμ	$\Delta\lambda$ in mμ α_b	α_c	Mittel	$\alpha_b - \alpha_c$
CaO	610,1	572,2	5,9	4,2	5,0	37,2
CaS	604,2	568,0				36,2

Die Änderung des Abstandes zwischen den Hauptdoppellinien innerhalb der Teilgruppen zeigt Tab. 14.

Tabelle 14.

Grundmaterial	$\Delta\lambda$ in mμ a_k	a_e	Mittel	a_k/a_e
CaO	9,7	7,9	8,9	1,2
CaS	6,5	4,0	5,2	1,6

Bemerkenswert ist hierbei die Parallelität der Abstandsänderung der Doppellinien und der Gesamtverschiebung des Spektrums trotz verschiedenartiger Einwirkung. Es wirkt z. B. Zinksulfid fast genau so wie Calciumoxyd auf das Spektrum. In beiden Fällen findet eine fast gleichgroße Gesamtverschiebung nach längeren Wellen, gleichzeitige Verbreiterung des Doppellinienabstandes in annähernd gleicher Größe und übereinstimmend ein Auseinanderrücken der Mittelpunkte der beiden Teilgruppen um fast den gleichen Betrag statt.

Diese Eigentümlichkeiten werden in folgendem zu weiteren Schlüssen dienen.

2. Relative Intensität.

Ein Einfluß auf diese scheint, allerdings nur in geringem Maße, vorhanden zu sein, doch war eine genaue Messung nicht durchführbar, da bei der stark veränderten Linienlage und den großen Abstandsunterschieden die Messungen in Oxyd und Sulfid nicht genügend vergleichbar geworden wären. Hier müßten photometrische Messungen an Spektralaufnahmen zu Hilfe genommen werden.

3. Schärfe der Linien.

Die Linien der Sulfide sind meist unschärfer als die der Oxyde. Dieser Umstand läßt sich von dem auf S. 567 angeführten Gesichtspunkte aus zwanglos erklären, indem nämlich Sulfidphosphore im allgemeinen eine tiefere Temperaturlage haben. Wo dies nicht der Fall ist, wie bei CaSm sind auch die Sulfidlinien ebenso scharf wie die Oxydlinien bei gleicher Temperatur.

C. Die Eigenschaften der Teilgruppen.

Als „Gruppe“ ist (Teil 1, S. 115) eine Anzahl von Linien bezeichnet worden, welche, im Sinne des von Hrn. Lenard bei den Schwermetallphosphoren eingeführten Begriffes der „Bande“ in

bezug auf Erregungsverteilung, Abklingung und Temperatureigenschaften sich gleich verhalten. Während nun bei den Schwermetallen die Banden aus zusammenhängenden, einen relativ geringen Spektralbereich ausfüllenden Wellenlängen bestehen[1]), verteilen sich die im vorliegenden behandelten Gruppen, welche aus mehr oder weniger scharfen Linien bestehen, oft über den Bereich des ganzen sichtbaren Spektrums. Es gehören manchmal ziemlich weit auseinander liegende Linien zusammen, wie etwa bei Pr α, wo zu der Anhäufung von Linien zwischen 600—640 noch die starke Linie 487 gehört.

Im allgemeinen ist nun die Verteilung der Linien über das Spektrum keine gleichmäßige, sondern an einzelnen Stellen sind Häufungen von Linien zu beobachten. Solche Häufungsstellen (die gegebenenfalls auch auf eine Linie zusammenschrumpfen können), sollen als Teilgruppen bezeichnet werden, analog der Einführung des Begriffes der Teilbande bei den Borsäurephosphoren, und es ergeben sich hierbei dieselben Vorstellungen über den Mechanismus, wie dort angegeben.[2])

Es schien nun notwendig, die Berechtigung dieser Einteilung einer eingehenden Prüfung zu unterziehen, um zu sehen, wie weit die Zusammengehörigkeit einer Gruppe geht.

a) Monochromatische Erregung.

Das wichtigste Merkmal einer Gruppe ist die gemeinsame Erregungsverteilung, da sie direkt zur Vorstellung führt, daß die gleichen Zentren die verschiedenen Linien emittieren können.[3])

Es wurde ein CaSSm-Phosphor untersucht, der gute Ausbildung aller d-Maxima zeigte. Zur Erregung dienten die Linien einer Quecksilberlampe, und zwar wurden sie aus dem

1) Wenigstens soweit die bisherigen Erfahrungen reichen. Vgl. hierzu Teil I, S. 115.

2) R. Tomaschek, Ann. d. Phys. 67. S. 623. 1922.

3) Die etwa noch vorhandene Möglichkeit, daß für jede Linie eine bestimmte Art der Bindung, also Existenz eines eigenen Zentrums, bestehe, wird dadurch widerlegt, daß kein Einfluß von Metallgehalt, Glühtemperatur oder Schmelzmittelzusatz auf die relative Intensität der Linien festgestellt werden konnte, soweit die qualitativen Beobachtungen reichen.

Spektrum des großen Quarzspektrographen durch einen berußten Spalt ausgeblendet, wobei die Länge des Spektrums von 435—240 mμ etwa 7 cm betrug. Der Phosphor lag auf einem heizbaren Gestell in einem Aluminiumschiffchen, so daß die Erregung auch bei verschiedenen Temperaturen untersucht werden konnte. Die Helligkeit der einzelnen Teilgruppen — es wurde wie S. 565 angegeben, vorgegangen — wurde okular mit dem Spektralphotometer während der Erregung bestimmt. Die Ergebnisse, Mittelwerte einer großen Zahl von gut übereinstimmenden Einzelmessungen, sind in Tab. 15 wiedergegeben.

Soweit die Meßgenauigkeit reicht, ergibt sich somit vollkommene Gleichheit der Erregungsverteilung der Teilgruppen bei konstanter Temperatur, wodurch die Berechtigung zur Anwendung des Gruppenbegriffes, soweit die Erregungsverteilung in Betracht kommt, gegeben ist.

Tabelle 15.

Temp. °C	Erregendes Licht mμ	Helligkeit der Teilgruppen a_a	a_b	a_c	Lage des erregenden Lichtes in der Erregungsverteilung
20	366	0,90	1,37	1,0	Anstieg d_3
	313	0,94	1,43	1,0	Anfang d_3
	302	0,90	1,68	1,0	Anstieg d_3
	265	0,81	1,37	1,0	Minimum zwischen d_3 u. d_4
	254	0,94	1,39	1,0	Anstieg d_4
	Mittelwert	0,90	1,44	1,0	—
200	366	1,44	1,70	1,0	wie oben
	313	1,48	1,62	1,0	—
	302	1,32	1,57	1,0	—
	265	1,35	1,60	1,0	—
	Mittelwert	1,40	1,62	1,0	—

Es wäre jedoch nicht ausgeschlossen, daß bei feinerer Messung sich kleine Abweichungen ergeben, welche aber keinen Einwand gegen unsere Vorstellungen bilden würden, sondern im vollen Einklang mit ihnen stehen, wie im folgenden gezeigt wird.

b) **Temperatureinfluß.**

Änderung der Temperatur ruft, wie schon oben aus Tab. 15 hervorgeht, und noch im besonderen bewiesen werden

wird, Verschiebungen in der relativen Helligkeit der einzelnen Teilgruppen hervor.

Jede Erregung ist aber mit Ausleuchtung verbunden, welche nach den Lenardschen Vorstellungen in einer Erhöhung der Zentrentemperatur besteht. Da nun der Betrag der Ausleuchtung sowohl von der Intensität als auch von der Wellenlänge des erregenden Lichtes und der Beschaffenheit des Phosphors abhängt, könnten ganz gut bei Erregung mit verschiedenen Wellenlängen Abweichungen in den relativen Intensitätsverhältnissen der Linien auftreten. Man könnte umgekehrt solche genauen Intensitätsmessungen zu einer Bestimmung der Temperaturerhöhung der Zentren bei Bestrahlung mit auslöschendem Licht verwenden.

Ein in dieser Richtung orientierender Versuch bestätigt diese Erwartung. Derselbe, oben untersuchte Phosphor[1]) wurde mit dem durch doppeltes Violett-Ultraviolettglas gefilterten Licht der Kohlenbogenlampe erregt. Das Filter läßt sehr viel langwelliges Rot durch, welches gute Ausleuchtung der Phosphore ergibt. Erregt man nämlich mit diesem Licht und schneidet die Erregung ab, so sieht man das Nachleuchten im Spektroskop langsam abklingen. Schaltet man inzwischen außerdem ein Rotglas ein und läßt nun das nur mehr den langwelligen Teil enthaltende Licht auf den Phosphor fallen, so sieht man im Spektroskop ein etwa 1—2 Sek. dauerndes Aufleuchten der Samariumlinien, das allmählich an Helligkeit abnimmt.

Die Messung während der Erregung mit dem Violettfilter (mit großem Anteil langwelligen Lichtes) ergab nun

$$\alpha_a : \alpha_b : \alpha_c = 1{,}08 : 1{,}58 : 1$$

als Mittelwert, also tatsächlich einen Wert, wie er nach Tab. 15 einer höheren Temperatur entspricht. Es scheint dies eine gute Bestätigung der Lenardschen Anschauung über den Ausleuchtungsvorgang zu sein[2]), wenn auch erst genaue quantitative Messungen hier bindende Beweise zu geben imstande sind.

---

1) Er hatte die Teil I, S. 121 angegebene Zusammensetzung.

2) Die Temperaturerhöhung des Phosphors selbst, war, wie sich zeigte, nur äußerst gering.

Es spielen nämlich offenbar noch andere Einflüsse mit, vielleicht eine selektive Wirkung der Tilgung oder Ausleuchtung, welche die Verhältnisse komplizieren, wie auch obiger Vergleich ein wenn auch qualitatives, so doch nicht quantitatives Parallelgehen zeigt, indem die Helligkeitssteigerung der α_a-Gruppe relativ zu klein ist.

Ähnliche Einflüsse traten auf bei der Verfolgung der Änderung der relativen Helligkeit der Teilbanden mit der Temperatur bei Erregung mit Filterviolett. Die Mittelwerte der Messungen sind in Tab. 16 zusammengestellt.

Tabelle 16.

Temperatur °C	Helligkeit der Teilbanden α_a	α_b	α_c	Intensitätsverhältnis
20	0,65	1,0	0,63	100
65	0,61	1,0	0,69	94
110	0,73	1,0	0,78	120
200	0,95	1,0	0,81	117

Vergleicht man diese Ergebnisse mit Tab. 15, so stellt sich zwar ein Parallelgehen der Helligkeitsänderung der α_a-Bande mit steigender Temperatur heraus, während die α_c-Gruppe in beiden Fällen entgegengesetztes Verhalten zeigt. An der Realität dieses Effektes ist bei der großen Zahl von, aus gut übereinstimmenden Messungen gewonnenen, Mittelwerten nicht zu zweifeln und sie wird noch verstärkt durch die Beobachtung von v. Kowalski und von Hauer[1]), welche ebenfalls bei Erregung mit Quecksilberlicht bei 200° einen Abfall der grünen Bande gegenüber der gelben feststellten.

Eine Entwirrung dieser Verhältnisse ist wohl nur durch quantitative Versuche, unter sorgfältiger Trennung der Einflüsse von Momentanleuchten, Tilgung, Ausleuchtung und Temperatureinfluß zu erwarten, doch sollten diese Beobachtungen hier nicht unerwähnt bleiben, da sie beweisen, daß die Emission der vorliegenden Phosphore durch diese Faktoren merklich beeinflußt wird.

Es war nun noch, um das gekoppelte Verhalten der Teilgruppen festzustellen, der Nachweis zu erbringen, daß diese

1) a. a. O.

Temperatureinflüsse nur sekundären Charakter haben, daß aber in der Hauptsache alle Linien gleichmäßig beeinflußt werden, wie es ja schon die okulare Beobachtung ergibt, da die Phosphore sowohl beim Abklingen als auch bei Temperaturänderung die Farbe nicht wesentlich ändern, solange man eine zusammengehörige Gruppe betrachtet.

Zu den folgenden Versuchen wurde ein CaOSm-phosphor gewählt, um gleichzeitig die Eigenschaften der einzelnen Linien untersuchen zu können, was sich bei diesem Oxydphosphor, da der Abstand der Doppellinien ziemlich groß ist, gut durchführen läßt.

Die Messungen wurden hierbei folgendermaßen vorgenommen. Der auf der Heizvorrichtung befindliche Phosphor wurde mit Zinkfunkenlicht erregt, wobei die Unterbrechungen des Primärstroms durch einen rotierenden Quecksilberunterbrecher erfolgten, so daß während der Zeit des Stromschlusses ein starker Funkenstrom den Phosphor belichtete. Besondere Versuche erwiesen, daß eine Erregung von 5 Sek. bei der Helligkeit des Funkens und dem geringen Abstand des Phosphors (etwa 2 cm) zur Erreichung der vollen Erregung genügte. Es wurden nun die Helligkeiten der einzelnen Hauptlinien nach dem Schlage des Metronoms zu bestimmten Zeiten nach Schluß der Erregung mit dem Spektralphotometer gemessen und so Abklingungskurven aufgenommen. Dies wurde bei verschiedenen Temperaturen wiederholt, wobei die Linien 615, 605, 576 und 508, sowie 588/586 zur Untersuchung kamen. Die Photometrierung der einzelnen Linien während des Abfalls bei manchmal sehr geringer Helligkeit war ziemlich schwierig und erforderte viel Übung; es gelang indessen durch Häufung der Beobachtungen eine brauchbare Genauigkeit zu erzielen. Die Tabb. 17 und 18 fassen einen Teil der Ergebnisse zusammen. Tab. 17 zeigt hierbei die Abklingungsergebnisse bei Zimmertemperatur bezogen auf gleiche Anfangsintensität. Tab. 18 gibt eine ähnliche Zusammenstellung für etwa $+75^{0}$, es sind jedoch zum Vergleich die relativen Intensitäten der einzelnen Linien untereinander zu verschiedenen Zeiten nach Erregung angegeben. Die Tabellen zeigen, daß alle Linien einen identischen Abklingungsverlauf, auch bei verschiedenen Temperaturen, besitzen.

Tabelle 17.

Linie mμ	Helligkeiten in Proz. bei Zimmertemperatur				
	1	2	3	5	10 Sek. n. Erregung
615	100	68	41	25	15
605	100	58	42	24	13
576	100	62	39	25	15
568	100	59	43	(30)	18
Mittel	100	60	41	25	14

Tabelle 18.

Linie mμ	Relative Helligkeit in Proz. bei + 75° C; Sek. nach Erregung			Mittel
	2	3	5	
615	100	100	100	100
605	65	68	67	67
576	72	71	73	72
568	49	48	50	49

In Fig. 3 sind die Ergebnisse der gesamten Messungen zusammengefaßt, und zwar geben die Kurven I—IV die Intensität der einzelnen Linien bei den verschiedenen Temperaturen

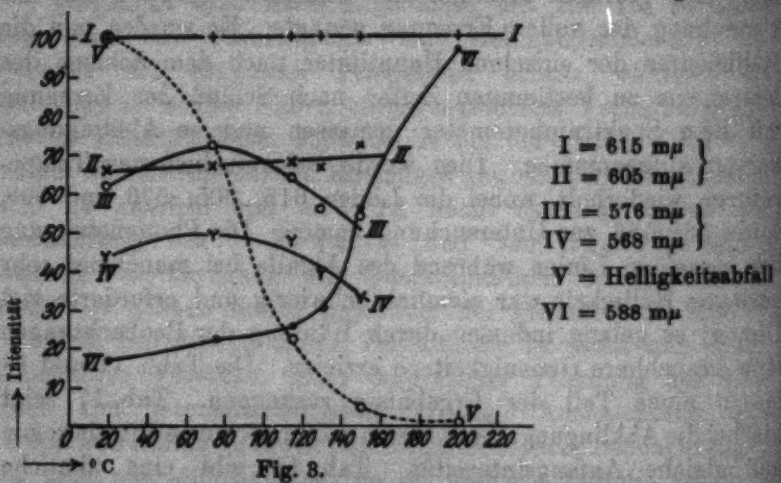


Fig. 3.

an, bezogen auf die Helligkeit der Linie 615.[1]) Der Abfall der absoluten Helligkeit wird für diese Linie durch die

1) Die Umrechnung in vergleichbares Energiemaß erfolgte hierbei aus den gemessenen Helligkeitswerten durch Umrechnung mit Hilfe des Wienschen Strahlungsgesetzes, wobei die Temperaturen der Vergleichslichtquelle mit Hilfe eines Pyrometers gemessen wurden.

Kurve V (in willkürlichem Maße und für 2 Sek. nach Erregung) wiedergegeben. Bei allen diesen Werten konnten, da die Identität des Abklingungsverlaufes festgestellt ist, die Mittelwerte aus den Messungen zu verschiedenen Zeiten nach Schluß der Erregung benutzt werden. Wie die Figur überblicken läßt, findet also in dem großen Bereich der absoluten Helligkeitsänderung wobei die Helligkeit bei 200° etwa nurmehr 1% der bei Zimmertemperatur vorhandenen beträgt, nur geringfügige Veränderung der Intensitätsverhältnisse statt. Wir können also den Schluß ziehen, daß sich die gesamte Gruppe gegenüber Temperaturänderungen im wesentlichen gleich verhält, daß aber geringe Schwankungen der Intensität vorkommen. Von Bedeutung ist hierbei die Parallelität der einzelnen zusammengehörigen Doppellinien 615, 605 und 576, 568. Es ändern demnach in der Hauptsache die Teilgruppen als Ganzes ihre Intensität gegeneinander, woraus auch die Berechtigung der zusammenfassenden Messung bei den früher angeführten Versuchen an Sulfidphosphoren folgt.

Zum Vergleich ist in Kurve VI das Verhalten der Linie 588/86 gezeichnet, deren Verlauf ein vollkommen abweichender ist. Der Grund ist wohl darin zu sehen, daß diese Linie dem Dysprosium, welches in minimaler Menge als Verunreinigung vorhanden war, angehört, oder zum mindesten dadurch gestört ist. Die absolute Helligkeit dieser Linie ist daher auch immer sehr gering, da bei den Temperaturen, bei denen sie relativ heller ist, das Nachleuchten, (Kurve V) schon äußerst gering ist. Ihr relativer Helligkeitsverlauf ist aber für das Verhalten einer gruppenfremden Linie sehr kennzeichnend.

c) Struktur der Absorption der Phosphore.

Die Eigentümlichkeit der Emission ziemlich scharfer Linien hat ihr Analogon in den schmalen Absorptionslinien der Verbindungen der bunten seltenen Erden. Es schien von Interesse zu untersuchen, ob diese Besonderheit auch in den Absorptionsspektren der vorliegenden Phosphore sich offenbaren würde, wie dies z. B. bei den Borsäure-Phenanthrenphosphoren[1]) der Fall ist. Die Untersuchung wurde in derselben Weise, wie

1) R. Tomaschek, Ann. d. Phys. 67. S. 638. 1922.

bei den Borsäurephosphoren beschrieben, unternommen. Da es sich hier um Phosphore mit recht langsam abklingenden Zentren handelt, wurden, um einem Verschwinden der erregenden Absorption, auf die es ja hier ankommt, während der Bestrahlung vorzubeugen, Proben mit hohem Metallgehalt verwendet. Es wurden hauptsächlich Strontium- und Bariumphosphore vorgenommen, da deren Erregungsverteilung meist mehr gegen lange Wellen zu liegt.

Es war in keinem Falle eine Andeutung von schärferen Absorptionslinien zu erkennen, auch nicht bei okularen Beobachtungen im sichtbaren Gebiet. Es traten stets nur die breiten Absorptionsstreifen der d-Maxima auf. Die Erregungsverteilung hat also nichts von der selektiven Eigentümlichkeit der seltenen Erden an sich.

D. Über den Aufbau der Emissionszentren.

a) Über das Spektrum der Samariumphosphore.

Bei dem Versuche aus der Analyse der Emissionserscheinungen einen Aufschluß über den Aufbau der Emissionszentren zu bekommen, ist es zunächst notwendig, sich eine Anschauung über den Träger des Spektrums zu bilden.

Die auffallende Veränderung des spektralen Bildes bei Übergang von Oxyd zu Sulfid schien zunächst die Annahme nahe zu legen, daß als Träger der Emission die ganze Gruppe SmO, bzw. SmS anzusehen sei.

Die weiterhin festgestellten Verschiebungen des Spektrums bei Wechsel des Erdalkaliatoms und die eigentümliche Wirkung des Zinksulfids, welches imstande ist, ein dem Oxydspektrum in der Wellenlängenverteilung sehr ähnliches Spektrum zu erzeugen, zeigte jedoch, daß die Anschauung in dieser strengen Form nicht durchführbar ist, sondern daß als Träger der Emission, ganz entsprechend der ursprünglichen Annahme Hrn. Lenards, Elektronen auf Bahnen in Betracht kommen, welche wesentlich zum Elektronenverband des Schwermetallatoms gehören. Sie sind in ihren Energieverhältnissen und Übergangsmöglichkeiten indessen bereits sehr stark durch das Gattungsatom beeinflußbar, weshalb als Emissionsspektrum auch nicht das des betreffenden Metalles, wie es im Bogen oder Funken auftritt,

zu erwarten ist. Im letzten Abschnitt wird eine genauere Vorstellung entwickelt werden, welche diesen Erscheinungen Rechnung trägt.

Es handelt sich nun darum, ein Grundschema des Spektrums aufzustellen. Hierbei ist zunächst die Teilung des Spektrums in drei Häufungsstellen, die wir als α_a-, α_b- und α_c-Teilgruppen unterschieden haben, ins Auge springend. Jede dieser Häufungsstellen zeigt nämlich, allerdings etwas schematisiert und bei Calciumsulfid am besten hervortretend, den gleichen Aufbau aus Linienpaaren, welche von Begleitern ziemlich symmetrisch umgeben sind, wobei der Linienabstand annähernd konstant ist. Diese Teilgruppen machen ganz den Eindruck, durch elektrische, oder magnetische Einflüsse aufgespaltener Linien und sollen demnach als Multiplette aufgefaßt werden.[1])

Wir haben jetzt, da die Zusammengehörigkeit der Linien durch die vorhergehenden Untersuchungen festgestellt ist, nach einer Serienbeziehung zwischen den einzelnen Teilbanden zu suchen. Eine solche scheint tatsächlich vorhanden zu sein, wenn auch die große Verwaschenheit der α_a-Teilgruppe eine quantitative Auswertung nicht ermöglicht. Immerhin erlaubt der symmetrische Aufbau dieser Teilgruppe die Annahme eines ungefähren Schwerpunktes. Mit den nach den früheren Ausführungen (S. 564) gewonnenen Werten für α_b und α_c ergibt sich folgendes Bild (Tab. 19).

Tabelle 19.

Grundmaterial	ν-Mittelwerte für α_a cm^{-1}	α_b cm^{-1}	α_c cm^{-1}	$\Delta\nu$ $\alpha_a-\alpha_b$	$\alpha_b-\alpha_c$
CaS	15267	16551	17606	1284	1055
SrS	15337	16597	17658	1260	1061
BaS	15385	16625	17684	1240	1059
ZnS	(15267)*)	16349	17422	(1082)	1073
CaO	15152	16387	17484	1235	1097

*) Hier wurde der Wert der sehr starken Linie eingesetzt.

Die Differenz der Schwingungszahlen der Teilgruppen wird also tatsächlich nach violett zu kleiner, wie es eine Serien-

1) Über eine Stütze dieser Anschauung vgl. im folgenden S. 594.

beziehung erforderte. Leider gestattet die begrenzte Genauigkeit der bisherigen Wellenlängenmessungen zunächst keine weitere Extrapolation, um Zusammenhänge mit dem unter anderen Bedingungen hervorgerufenen Spektrum des Samariums aufdecken zu können.[1]) Über die Deutung der Veränderung des Spektrums bei Wechsel des Grundmaterials vgl. das folgende.

b) Über die Phosphoreszenzzentren.

Die Bausteine, aus denen sich das Phosphoreszenzzentrum aufbaut, sind: Erstens das Schwermetallatom (z. B. Samarium); zweitens das Gattungsatom (z. B. Schwefel); drittens das Erdalkaliatom.

Das Ziel der zu erstrebenden Erkenntnis ist die Einsicht in die Art der Verbindung dieser Bausteine, welche den charakteristischen phosphoreszenzfähigen Molekülkomplex ergibt.

Die bisher bekannten Tatsachen sind im wesentlichen folgende:

Die Druckzerstörung zeigt, daß der Bau dieser Komplexe ein sperriger ist und daß sie bei Zimmertemperatur instabile Gebilde darstellen. Die Erscheinungen der Ausleuchtung und Tilgung weisen darauf hin, daß sie eine außerordentliche Energieisolation gegenüber ihrer Umgebung besitzen und daß die Anzahl der an ihrem Aufbau beteiligten Moleküle sehr groß und sehr verschieden ist.

Das Auftreten verschiedener Banden bei ein und demselben Schwermetall läßt darauf schließen, daß die Bindungsmöglichkeit des Metallatoms eine mehrfache sein kann. Diese Verschiedenheit der Bindung muß ihren Grund im Metallatom haben, wie es vor allem durch die Tatsache[2]) nahegelegt wird, daß sich die charakteristische Zentrenkonfiguration der Erdalkalisulfidmoleküle bereits *ohne* Vorhandensein von Schwermetall ausbildet.[3])

---

1) Über die mögliche Identität der Phosphoreszenzlinie 655 in ZnS mit der starken Bogenlinie des Samariums vgl. Teil I, S. 125.

2) P. Lenard, Elster- u. Geitelfestschrift, 1915, S. 670.

3) In manchen Fällen scheinen jedoch mehrere Arten derartiger *Zentren*konfigurationen schon des Grundmaterials möglich zu sein, was dann selbst bei gleicher Bindung des Metallatoms sich in verschiedenfarbiger Emission zeigen kann, worauf Erfahrungen an phosphores-

Die Tatsache des starken Einflusses der Dielektrizitätskonstante auf die Lage der *Erregungsverteilung* beweist, daß der Erregungs- und Aufspeicherungsvorgang im wesentlichen eine Angelegenheit der weiteren Umgebung ist.

Die geringe Beeinflussung der *Emission* durch die Dielektrizitätskonstante lehrt, daß der Emissionsvorgang ein viel mehr im Atominnern verlaufender Prozeß ist. Es ist also eine Trennung zwischen Erregungs- und Emissionsmechanismus anzunehmen.[1])

Die im vorliegenden untersuchten Erscheinungen fügen den oben geschilderten Vorstellungen noch einige neue Züge hinzu.

Vor allem ist noch genauer die strenge Notwendigkeit der Trennung von Emissions- und Aufspeicherungsmechanismus erwiesen. Während nämlich die Emission in oft scharfen Linien erfolgt, was nur innerhalb der sehr geschützten inneratomaren Felder möglich ist, zeigt die Erregungsverteilung verwaschene Banden, deren Lage von der Dielektrizitätskonstante auf das genaueste bestimmt wird und auch die Absorption der Phosphore läßt keine Andeutung engerer Absorptionsgebiete erkennen.

Auf die Emission hingegen ist kein Einfluß der Dielektrizitätskonstante vorhanden, denn die Verschiebung der Spektren erfolgt in entgegengesetztem Sinne als die Änderung der Dielektrizitätskonstante es erwarten lassen würde.[2])

Ein zweiter Aufschluß ist der, daß die Erregung und Aufspeicherung nicht am Metallatom selbst erfolgt, sondern an den durch die besonderen Bindungen gelockerten Elektronen des Zentrums, und erst durch einen Übertragungsprozeß auf das Metallatom übergreift, wodurch auch der große energieabsorbierende Querschnitt der Zentren verständlich wird. Diese

---

zierendem Zinksilikat (A. Schleede u. A. Gruhl, Zeitschr. f. Elektrochem. 29. S. 411. 1923) hinzuweisen scheinen. Bemerkenswerterweise haben aber diese Banden gleiche Erregungsverteilung, auch fehlt die Druckzerstörung. Auch das Schwanken der Emissionsfarbe mancher Banden z. B. CaSMnα, ZnSCuα, scheint ähnliche Ursachen zu haben.

1) Vgl. S. 586. Anm. 3.

2) Dieser Fall tritt auch bei den Erdalkalisulfidmanganphosphoren auf.

Schlüsse folgen aus den Teil I, S. 129 gemachten Beobachtungen, denen zufolge es möglich scheint, den Erregungsmechanismus durch chemische Eingriffe weitgehend zu modifizieren, ohne jedoch die Emission hierbei zu verändern.

Ein dritter Punkt ist die Sicherung der Erkenntnis, daß die Emission eine Angelegenheit des Metallatoms selbst ist, wie aus der Analyse des Spektrums im vorigen Abschnitt abgeleitet wurde, was infolge der Schärfe der Spektren der seltenen Erden zu entscheiden möglich ist.

Viertens läßt sich der Nachweis erbringen, daß eine Bindung des Metallatoms mit einem größeren Bereich des Zentrums nicht vorhanden ist. Dies offenbart sich in der Tatsache, daß in Mischphosphoren von Oxyd und Sulfid beide Spektren vollkommen scharf und getrennt erscheinen und keine Zwischenstadien feststellbar sind. Es ist nämlich bei der äußerst großen Zahl von Atomen, die ein Zentrum zusammensetzen sehr naheliegend anzunehmen, daß bei Mischphosphoren auch die Zentren einen Aufbau aus beiden Bestandteilen zugleich aufweisen. Dies scheint zwar die Erregungsverteilung zu beeinflussen, nicht aber die Emission.[1])

Diese Ergebnisse gestatten nun in Verbindung mit einer näheren Analyse der Verschiebungen des Emissionsspektrums eine Erweiterung und Präzisierung des Bildes des Phosphoreszenzmechanismus, die im folgenden versucht wird. Aus der weiteren Verfolgung ergibt sich zum erstenmal ein Zusammenhang zwischen den Veränderungen des Emissionsspektrums der Phosphoreszenz und den chemischen Eigenschaften der beteiligten Stoffe.

c) Der Zusammenhang zwischen Zentrenbau und Emission.

Bei dem Versuch, die bisher beobachteten Erscheinungen aus dem Aufbau der Phosphoreszenzzentren verständlich zu machen, erwiesen sich die im folgenden entwickelten Vorstellungen als sehr brauchbar und zur Deutung der vorliegenden Erfahrungen geeignet.[2])

---

1) Die nähere Untersuchung über diesen Einfluß ist im Gange.

2) Den Ausgangspunkt bilden hierbei die von Hrn. Lenard (Ann. d. Phys. 31. S. 668. 1910) entwickelten Anschauungen. Vgl. auch Ausl. u. Tilgung III. S. 74ff.

Diesen Vorstellungen zufolge ist das Phosphoreszenzzentrum aus zwei Hauptbestandteilen aufgebaut anzunehmen, dem Zentrenkomplex und der Schwermetall*verbindung* (z. B. Sulfid).

Der Zentrenkomplex ist bei den Erdalkaliphosphoren[1]) charakterisiert als eine Verbindung einer großen Zahl (bis zu 100000 und mehr) einzelner Erdalkalisulfidmoleküle[2]), die untereinander in loser chemischer Bindung stehen, etwa in Art einer ringförmigen Bindung, wie sie von Hrn. Lenard angenommen wird. Die Zahl der ein Zentrum bildenden Moleküle ist nicht festgelegt, sondern sie schwankt von Zentrum zu Zentrum und bestimmt deren „Größe".[3]) Die Ausbildung derartiger Zentrenkomplexe hat zunächst nichts mit der Phosphoreszenz zu tun. Sie sind vielmehr bei den Erdalkalisulfiden geeigneter Präparation auch dann vorhanden, wenn kein Schwermetall zugegen ist und infolgedessen auch Phosphoreszenz fehlt. Ihr Vorhandensein ist aber an der Druckzerstörung erkennbar und das Auftreten dieser Komplexe stellt eine den Erdalkaliverbindungen unter Umständen eigentümliche chemische Eigenschaft vor.

Die für die Phosphoreszenzerscheinungen wesentliche Eigenheit dieser Gebilde, welche sie eben befähigt Träger der

---

1) Es ist wahrscheinlich, daß der Chemismus des Zentrenkomplexes bei anderen Phosphorarten, so auch schon beispielsweise bei ZnS ein etwas anderer ist, wie sich aus dessen mancherlei abweichenden Eigentümlichkeiten schließen läßt. Es ist möglich, daß bei derartigen Phosphoren erst die Anwesenheit des Schwermetalls zu einer Deformation des Kristallgitters, welche dort für die Phosphoreszenzfunktion maßgebend zu sein scheint (vgl. A. Schleede, Zeitschr. f. Phys. 18. S. 109. 1923; B. Gudden u. R. Pohl, Zeitschr. f. Phys. 16. S. 170. 1923. Vgl. auch die folgende S., Anm. 2), Anlaß gibt. Es ist jedoch zu beachten, daß, wie die Schwärzung geglühten ZnS durch Licht (P. Lenard, Ann. d. Phys. 68. S. 553. 1922) zeigt, unter diesen Umständen auch hier bereits merklich instabile gelockerte Bindungen vorkommen. MgS scheint sich den Erdalkalisulfiden analog zu verhalten, aber eine geringere Neigung zur Zentrenbildung zu besitzen. Vgl. auch S. 580, Anm. 3.

2) Der Einfachheit halber soll hier immer von Sulfidphosphoren gesprochen werden; die Überlegungen gelten aber in gleicher Weise für die Oxydphosphore.

3) Über den Einfluß der Größe der Zentren auf die Phosphoreszenzerscheinungen vgl. P. Lenard u. W. Hausser, Heidelbg. Akad. 1912. 12. Abh. S. 33.

Leuchterscheinungen zu sein, ist die, daß bei der losen chemischen Bindung innerhalb dieser Komplexe, deren Bestehen schon an und für sich auf eine große Neigung zur Betätigung von Nebenvalenzen hinweist[1]), noch ein genügendes Bestreben zur weiteren Betätigung von Nebenvalenzen vorhanden ist.[2]) Infolge dieses Strebens muß dem Zentrenkomplex die Fähigkeit zugeschrieben werden, geeignete Metallverbindungen (z. B. Sulfide u. ä.) anzulagern, mit Kräften, die etwa denen bei der Kristallwasserbindung analog sind.[3])

Die Anlagerung findet hierbei, wie aus dem folgenden hervorgeht, etwa bei den Sulfiden, die wir auch im folgenden

---

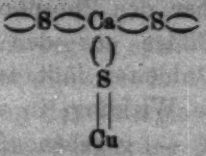
1) Weitere Hinweise auf derartige Nebenvalenzen finden wir in der starken Neigung zur Polysulfidbildung. Tatsächlich ergibt auch die Absättigung der Nebenvalenzen bei Polysulfidgehalt einen starken Abfall der Phosphoreszenzfähigkeit. Doch ist die Neigung zur Bildung von Polysulfiden nicht als direktes Maß für die Fähigkeit Zentren zu bilden anzusehen, da hierfür auch das Erdalkaliatom wesentlich maßgebend ist. Vgl. S. 591. Auch die große Lichtempfindlichkeit (Färbung im Licht) der druckzerstörten Sulfide deutet auf eine Lockerung der Bindungen, die bei den druckzerstörten Zentren besonders hervortritt, da dort der symmetrische Ausgleich der Felder gestört ist, wie auch die starke lichtelektrische Wirkung druckzerstörter Zentren zeigt (K. Göggel, Ann. d. Phys. 67. S. 310. 1922). Schon die bloße Tatsache der Zerstörung der Komplexe durch Druck zeigt, daß es sich nicht um starke Bindungen handeln kann.

2) Die S. 583, Anm. 1 erwähnten Möglichkeiten andersartiger Zentrenbildung laufen auf die gleiche Ursache der Phosphoreszenzfähigkeit zurück. Durch die Deformation des Kristallgitters durch das fremde Molekül, bzw. Atom, ist der symmetrische Ausgleich der Kraftfelder, wie er im reinen Kristall vorhanden ist, gestört, was die Betätigung von Nebenvalenzen — Entstehen von Anlagerungsverbindungen — begünstigt.

3) Ob die Anlagerung auch stattfindet, hängt außerdem von der betreffenden Schwermetallverbindung ab, worauf wohl der Mangel an Phosphoreszenzfähigkeit mancher Schwermetallsulfide in gewissen Grundmaterialien beruht. Auch die Verdrängung eines Metalles durch ein anderes wäre, wenigstens soweit nicht noch andere Ursachen, wie schwerere Verdampfbarkeit u. ä. in Betracht kommen, unter diesem Gesichtspunkte zu verstehen.

Die obige Anschauung scheint auch ein Licht darauf zu werfen, warum vor allem Sulfide phosphoreszenzfähig sind, die eine Eigenfarbe besitzen. Es weist nämlich ihre Färbung auf eine Lockerung der inneren Bindungen, also Tendenz zur Betätigung von Nebenvalenzen hin.

durchwegs als Beispiele gebrauchen wollen, mit dem Schwefelatom des Metallsulfids am Zentrenkomplex statt. Es ergibt sich etwa folgendes Schema eines phosphoreszenzfähigen Zentrums[1]):



Das Gattungsatom dient demnach als Brücke zwischen dem Schwermetallatom und dem Zentrenkomplex. Für die Bindung des Gattungsatomes an das Erdalkaliatom des Zentrums und nicht an das Schwefelatom sprechen vor allem die später noch eingehender behandelten spektralen Tatsachen, die sich nur unter dieser Annahme, dann aber sehr einfach erklären lassen.[2])

Wie die große Energieisolation der Phosphoreszenzzentren nahelegt[3]), welche diese als geschlossene, von der übrigen Umgebung gesonderte Teile erscheinen läßt[4]) findet in den nun

---

1) Bezüglich der Art der jedenfalls ringförmigen Bindung der Zentrenatome untereinander soll obige Formel nichts aussagen. Wie die leichte Beeinflußbarkeit der chemischen Bindung der Zentren (z. B. durch Druck) nahelegt, ist wohl anzunehmen, daß die Verbindung zwischen je einem Calciumatom und einem Schwefelatom polarer Natur ist, während der Zusammenhang der Gruppen untereinander durch Nebenvalenzen erfolgt.

2) Es käme nur noch die Möglichkeit in Betracht, daß das Zentrum als solches ein Gesamtvalenzfeld entwickelt, welches die Bindung des Schwermetallsulfids verursachen würde, so daß eine Bindung an ein bestimmtes Atom gar nicht angegeben werden kann. Als Grund, welcher zu dieser Annahme führen könnte, ist der vollkommene Einfluß der Dielektrizitätskonstante auf die Erregungsverteilung anzusehen und ebenso könnte der sehr große energieabsorbierende Querschnitt der Phosphoreszenzzentren auf diese Weise erklärt werden. Es wäre jedoch dann wohl ein größerer Einfluß der Zentrengröße auf die spektrale Lage der Erregungsverteilung zu erwarten und ferner stehen die erwähnten Erscheinungen auch mit der oben vorgezogenen Erklärungsart im Einklang.

3) P. Lenard, Ausleuchtung und Tilgung IV, 11.

4) Die Ausbildung kleinerer Zentren bei steigendem Metallgehalt läßt darauf schließen, daß diese Isolierung also der vollkommene Abschluß der freien Valenzbindungen erst bei der Präparation beim Übergang zum „Phosphoreszens"zentrum erfolgt. Der wesentliche Vorgang bei der Präparation besteht demnach in der Anlagerung des Schwermetallsulfids mit Hilfe seiner Nebenvalenzen an das Zentrum und dadurch erfolgenden Zusammenschluß des gesamten Zentrenvalenzfeldes.

vollständigen Phosphoreszenzzentren ein Hinübergreifen der Valenzfelder nach benachbarten Teilen der Umgebung nicht mehr statt.

Die Vorstellung über den Phosphoreszenzvorgang, wie sie sich mittels dieses Bildes aus den durch die Erfahrung gewonnenen Tatsachen ableiten läßt, ist folgende:

Die lichtelektrische Wirkung, in welcher primär die Erregung besteht[1]), greift, — gegebenenfalls durch Übertragung im Zentrum selbst, durch eine Art Sensibilisierungsvorgang, wie die Beobachtungen an Mischphosphoren und die Größe des absorbierenden Querschnittes nahelegt, — an dem Brückenatom an.[2]) Dessen Elektronen müssen, infolge der vielseitigen Valenzbetätigung dieses Atomes, als dem selektiven lichtelektrischen Effekt besonders zugänglich betrachtet werden, in vollkommener Analogie zu dem selektiven lichtelektrischen Effekt an Metallen, wo ebenfalls die Lockerung der chemischen Bindung — hier durch Gasbeladung — wesentlich zu sein scheint. Hierbei ist anzunehmen, daß es die für die Bindung mit dem Zentrum maßgebenden Elektronen sind, welche lichtelektrisch beeinflußt werden, daß aber gleichzeitig infolge der eintretenden Änderungen im elektromagnetischen Felde des Gattungsatoms auch die vom Schwermetall zum Gattungsatom übergreifenden Felder eine Änderung erfahren (Deformation von Elektronenbahnen und Hebung von Elektronen auf höhere Energiestufen). In diesen in dem Kraftfeld des Gattungsatoms verlaufenden Vorgängen ist der schon aus verschiedenen Erfahrungen geschlossene Übertragungsmechanismus[3]) auf das

1) P. Lenard u. V. Klatt, Ann. d. Phys. 15. S. 671. 1904.

2) Derartige Brückenatome spielen auch bei vielen Fluoreszenzerscheinungen der organischen Moleküle eine Rolle, und zwar sind es auch dort oft das Sauerstoff- und Schwefelatom. Dies ergibt durch Anwendung der obigen Vorstellungen neue Ausblicke für das Verständnis der Borsäurephosphore, sowie für die Erklärung der bemerkenswerten Rolle des Kohlenstoffs im leuchtenden Borstickstoff (E. Tiede u. H. Tomaschek, Chem. Ber. 1924). Es sei ferner darauf hingewiesen, daß gerade stark gefärbte Sulfide bereits als Kristalle stark lichtelektrisch empfindlich sind.

3) Über die Anhaltspunkte für die Annahme eines Zwischenmechanismus vgl. P. Lenard, Quantitatives über Kathodenstrahlen, S. 188 (Heidelberg 1918, Winter) und Ausleuchtung und Tilgung I, S. 9, Anm. 9. Weitere Andeutungen hatten sich bereits bei den Borsäurephosphoren

Metallatom[1]) zu suchen. Durch die Rückkehr des lichtelektrischen Elektrons zum Gattungsatom wird dieser Deformationszustand des Schwermetallatoms unter Lichtemission wieder rückgängig gemacht.[2])

Der Phosphoreszenzvorgang spielt sich also folgendermaßen ab: Absorption eines Lichtquantes im Zentrum; unter günstigen Umständen Übertragung der Energie auf das Brückenatom[3]); Absorption der Energie durch das letztere und Abspaltung eines Elektrons, das in neuer Gleichgewichtslage am Zentrenkomplex festgehalten wird; gleichzeitige Veränderung der Elektronenbahnen des Schwermetallatoms durch die Änderung des Valenzfeldes des Gattungsatoms; durch thermische oder optische Ursachen erfolgte Störung der neuen Gleichgewichtslage des lichtelektrischen Elektrons, Rückkehr desselben in seine erste Gleichgewichtslage am Gattungsatom, gleichzeitiger Rückgang der Elektronenbahnenänderungen des Schwermetallatoms unter Emission von Licht.

Es soll nun zunächst untersucht werden, welche Aufschlüsse die in vorliegender Arbeit gewonnenen Erfahrungen über die Emission der Phosphore unter diesen Gesichtspunkten geben. Die auffälligste Tatsache bei Betrachtung der Samariumspektren in

---

ergeben, R. Tomaschek, a. a. O. S. 622; auch die Erregung mit polarisiertem Licht gibt Anhaltspunkte, P. Pringsheim, Zeitschr. f. Phys. 18. S. 223. 1923.

1) Dieses Bild läßt auch sofort verständlich erscheinen, daß im Phosphor kein Zusammenhang zwischen Absorption und Emission besteht, da die für die Emission maßgebende Konfiguration niemals durch Absorption am Schwermetallatom erreicht werden kann.

2) Es ist bemerkenswert, daß auch bei den Chemilumineszenzerscheinungen das Leuchten an das Vorhandensein von Molekülen mit ungesättigten Valenzfeldern gebunden erscheint. So tritt beispielsweise bei Oxydation der Organomagnesiumhaloide Leuchten auf, kaum jedoch bei der Oxydation ihrer Molekülverbindungen mit Äther oder Aminen, in denen die freien Valenzen durch die Molekularverbindung abgesättigt sind. J. Lifschitz und E. Kalberer, Zeitschr. f. phys. Chem. 102. S. 397 u. 414. 1922.

3) Derartige Energieübertragungen spielen ebenfalls bei den Chemilumineszenzerscheinungen eine Rolle, wo die Energie des durch den chemischen Umsatz energiereicheren Moleküls auf einen leuchtfähigen Komplex übertragen wird, wie namentlich die Versuche von H. Kautsky u. H. Zocher, Zeitschr. f. Elektrochem. 29. S. 308. 1923; Naturwissenschaften 1923. S. 194, an fluoreszierenden Farbstoffen zeigen.

verschiedenem Grundmaterial ist die, daß mit Übergang von Ca zu Sr zu Ba eine Verschiebung nach kürzeren Wellen stattfindet. Da es sich um vollkommen analoge Linien handelt und ein Einfluß der Dielektrizitätskonstante in entgegengesetzter Richtung liegen würde, so bedeutet diese Verschiebung einen reinen Einfluß der chemischen Bindung, und zwar in dem Sinne, daß bei der Emission in BaS (bzw. SrS) eine größere Energiedifferenz durchlaufen wird als bei SrS (bzw. CaS), während die gleichzeitige Verschiebung der d-Maxima nach längeren Wellen zeigt, daß zur Loslösung des lichtelektrischen Elektrons eine geringere Energie erforderlich ist.

Es ist nun unser Ziel, diese spektralen Veränderungen, wobei in dem vorliegenden Falle des Samariums besonders reine Verhältnisse vorzuliegen scheinen[1]), aus der oben entwickelten Struktur der Phosphoreszenzzentren verständlich zu machen und fernerhin auf Grund der so gewonnenen Erkenntnisse, die Emission auch der übrigen Phosphore aus dem Aufbau der Zentren zu verstehen. Hierbei haben wir die Erfahrungen zu Rate zu ziehen, welche über die Beeinflussung der optischen Erscheinungen durch die chemische Bindung vorliegen. Solche Erfahrungen stehen in großem Umfange, namentlich auf dem Gebiete der organischen Verbindungen zur Verfügung. Hierbei haben sich auch im vorliegenden die von J. Stark[2]) entwickelten Vorstellungen über den Zusammenhang der Valenzfelder und spektralen Eigenschaften, welche Anschauungen ein außerordentlich mannigfaches Tatsachenmaterial einheitlich zu betrachten gestatten, als sehr anwendungsfähig erwiesen und sollen daher im folgenden zugrunde gelegt werden.[3]) Hiernach ist jedes Valenzelektron als Träger

1) Es ist nämlich, wie schon die verhältnismäßig scharfen Linien zeigen, der Einfluß der weit ausgreifenden Felder der Umgebung verschwindend klein.

2) J. Stark, Prinzipien der Atomdynamik II, 1911 u. III, 1915. Hirzel, Leipzig.

3) Hierbei ist allerdings auf eine Verschiedenheit in unserer Auffassung von der Starks hinzuweisen. Sie besteht darin, daß wir jedem Elektron nur *eine* elektrische Kraftlinie zuordnen (vgl. P. Lenard, Äther und Materie, S. 16, Winter, Heidelberg 1910). Wir nehmen daher nicht an, daß Elektronen beispielsweise gleichzeitig an zwei Atome elektrisch gebunden sein können, sondern fassen die Beeinflussung der Valenzfelder

eines Bandenspektrums anzusehen[1]), wobei eine Beziehung von der Art

$$\lambda \geqq \frac{hc}{V}$$

gilt, wobei λ die emittierte (oder absorbierte) Wellenlänge, h das Plancksche Wirkungsquantum, c die Lichtgeschwindigkeit und V die Bindungs- bzw. Deformationsenergie bedeutet. Diese Beziehung legt die spektrale Lage des Bandenspektrums insofern fest, als alle Linien längerwellig als diese Grenzwellenlänge sein müssen. „Wird somit der Wert der Bindungsenergie eines Valenzelektrons durch Zusammenlagerung des Atoms mit anderen Valenzfeldern geändert, so wird gleichzeitig sein Bandenspektrum verschoben und zwar nach kleineren Wellenlängen durch Vergrößerung von V, nach größeren Wellenlängen durch Verkleinerung von V."[2]) Es sind also „die Bandenspektra dank ihrer Lage und Struktur charakteristisch für die Art der Bindung von Atomen in Molekülen."

Die Bindungsenergie des Valenzelektrons ist von der gleichzeitigen Anwesenheit fremder benachbarter atomarer, bzw. molekularer Kraftfelder abhängig.[3]) Sie kann größer werden z. B. bei Anlagerung eines elektropositiven Atoms an ein elektronegatives[4]), man bezeichnet diese Bindung dann vom chemischen Standpunkte aus als gesättigt, wobei verschiedene Grade von Sättigung möglich sind. Es kann aber auch die Bindungsenergie, etwa durch den Einfluß der Substitution benachbarter Atomgruppen vermindert werden, die Bindung

---

teils aus der gegenseitigen Wechselwirkung der elektrischen Kraftlinien, teils aus magnetischen Einflüssen hervorgehend auf. Da die Starkschen Bilder eine so ausgezeichnete Darstellung der Erfahrung bilden, so ist anzunehmen, daß der in ihnen festgelegte Zusammenhang zwischen chemischer Bindung und optischen Eigenschaften einen wesentlichen Teil der Wirklichkeit darstellt. Dies berechtigt uns, diese Zusammenhänge im folgenden anzuwenden, wenn wir auch in der Deutung des zugrundeliegenden Mechanismus abweichen.

1) Das sich im vorliegenden Falle der seltenen Erden infolge des eigenartigen atomaren Baues (tiefes Hineinreichen der äußeren Elektronenbahnen in das Atominnere nach den Bohrschen Anschauungen) in Linien auflöst.

2) J. Stark, a. a. O. II, S. 108ff. Daselbst auch Beispiele.

3) Vgl. auch J. Stark, a. a. O. III, Kap. V, S. 202ff. und die dort angeführten zahlreichen Beispiele.

4) z. B. Absorption des NaCl gegenüber des des reinen Chlors, bzw. Natriums. Vgl. Stark, a. a. O. II, S. 119.

wird „gelockert", wodurch das Bandenspektrum nach längeren Wellen verschoben wird.[1])

Von besonderem Interesse für den vorliegenden Fall sind die Beeinflussungen eines Valenzfeldes durch Änderungen der Felder an entfernteren Stellen des Moleküls.[2])[3])

Auf Grund dieser erfahrungsmäßigen Zusammenhänge läßt sich aus den im vorliegenden beobachteten spektralen Verschiebungen der Schluß ziehen, daß bei Übergang von Calcium zu Strontium zu Barium eine Verschiebung der Festigkeit der Bindung[4]) gegen das Samariumatom hin erfolgt, indem die fester gebundenen Elektronen in Analogie zu den oben erwähnten Beispielen kürzerwellige Emission ergeben. Umgekehrt wird die Bindung gegen das Erdalkaliatom schwächer, es genügt bereits eine geringere Energie zur Lostrennung dieser Elektronen, die Erregungsverteilung rückt gegen lange Wellen.[5])

Es soll im folgenden gezeigt werden, daß diese Vorstellungen im Einklang mit den chemischen und sonstigen Erfahrungen stehen. Erstens zeigt die obige Überlegung, daß bei Übergang zu Strontium und Barium eine Lockerung der Bindung Erdalkali–Gattungsatom stattfindet, so daß die Bindung Schwermetall–Gattungsatom, welche hierdurch beeinflußt ist, da das Gattungsatom mit dem Zentrum zusammenhängt, fester werden kann.[6]) Es sprechen nun verschiedene Gründe dafür, daß dies tatsächlich der Fall ist.

---

1) Zu diesem Typus gehören die Veränderungen des Benzolspektrums bei Übergang zu Naphtalin und Anthracen.

2) Beispiele hierfür liefert das ganze reiche Gebiet der Farbstoffchemie, wo die gesetzmäßige Funktion derartiger Einflüsse eingehend studiert ist (bathochrome und hypsochrome Gruppen).

3) Diese Überlegungen lassen sich auch auf die Chemilumineszenzerscheinungen übertragen. So ergibt beispielsweise (J. Lifschitz und O. Kalberer, a. a. O. S. 397) α-Naphtylmagnesiumbromid mit Sauerstoff grünes Leuchten, als Ätherat aber hellblaues, infolge der Absättigung der Valenzen, ganz entsprechend obiger Anschauung.

4) Die Festigkeit der Bindung ist also definiert durch die Größe V.

5) Hierbei bleibt aber in allen Fällen die erregende Energie trotzdem noch viel größer (Stokessches Gesetz) als die emittierte.

6) Über derartige Einflüsse vgl. z. B. das Farbloswerden des Kupfersulfats bei Verlust des Kristallwassers, also bei Aufhören der Betätigung der Nebenvalenzen; in analoger Weise treten Farbenänderungen bei Polysulfidbildung der Erdalkalisulfide auf.

Zunächst zeigt der Gang der Bildungswärmen der betreffenden Erdalkaliverbindungen, betrachtet als Maß der Bindungsstärke zwischen Gattungsatom und Erdalkali[1]), den erwarteten Verlauf. Es beträgt nämlich die molekulare Bildungswärme für

CaS = 111,2 cal[2]),
SrS = 110,2 cal,
BaS = 102,5 cal,

was also auf eine sinkende Bindungsfestigkeit bei Übergang zu höherem Atomgewicht deutet. Noch auffallender wird diese Parallelität, wenn man etwa den Übergang von CaOSm nach BaOSm betrachtet. Vgl. Tab. 20. Der gegenüber Sulfid viel größeren spektralen Verschiebung entspricht auch ein bedeutend stärkerer Abfall der Bildungswärme.

Tabelle 20.

Grundmaterial	Mittellage der Teilgruppe mμ		Δλ in mμ			Molekulare Bildungswärme cal
	α_1	α_2	α_1	α_2	Mittel	
CaOSm	610,1	572,2	10,1	10,2	10,1	151,9
BaOSm	600*)	562				125,9

*) In Teil I, S. 119, steht infolge eines Druckfehlers 680 statt 608.

Auch das Verhalten der Polysulfidbildung ist mit diesen Vorstellungen im Einklang. Wie die fallende Bildungswärme zeigt, werden beim Übergang zum Erdalkali mit höherem Atomgewicht die Valenzen des Schwefels weniger abgesättigt. Daraus entspringt eine größere Neigung desselben zur Betätigung von Nebenvalenzen, was sich in der bei BaS sehr ausgesprochenen Neigung zur Polysulfidbildung kundgibt. Andererseits kann man schließen, daß die Fähigkeit zur Zentrenbildung bei Barium bereits, wenn auch schwach abnimmt, da seine Bindungsfähig-

1) Es ist wohl gestattet im vorliegenden Falle, wo es sich um drei so analoge Verbindungen handelt und die zu betrachtenden Veränderungen ebenfalls von derselben Art sind, die Bildungswärmen als relatives Maß der Bindungsenergie miteinander zu vergleichen. Man wird aber den Vergleich nicht ohne weiteres ausdehnen dürfen, etwa auf ZnS und MgS, da hier die Konfiguration der Zentren bereits erheblich anders zu sein scheint.

2) Die Werte für die Bildungswärmen sind den Tabellen der 5. Auflage des Handbuches von Landolt-Börnstein (1923) entnommen.

keit geringer ist. Dies scheint auch tatsächlich, soweit nicht individuelle Eigenschaften der Schwermetallverbindungen komplizierend wirken, der Fall zu sein, indem Bariumphosphore im allgemeinen viel kleinere Lichtsummen ergeben als Calciumphosphore. Es ist dies eine Stütze für die von Hrn. Lenard geäußerte Anschauung[1]), daß es sich bei den Zentrenkomplexen um eine Art ringförmiger Bindung *abwechselnd* zwischen Erdalkali und Schwefelatom handelt, die wir auch im vorliegenden benutzen.

Auch die höhere Dielektrizitätskonstante der Bariumphosphore scheint auf eine größere Lockerheit der Valenzfelder schließen zu lassen.

Eine zweite wichtige Stütze unseres Bildes ist die Tatsache, daß in den Erregungsverteilungen wie aus der von Hrn. F. Schmidt angegebenen Tabelle[2]) zu ersehen ist, die absoluten Wellenlängen derselben eine weitgehende Unabhängigkeit vom Schwermetallatom zeigen. Es ergibt sich z. B. für Kupfer, Zink, Blei, Silber, Mangan, Wismut eine identische absolute Erregungsverteilung.[3])

Dies ist aber unserer Anschauung gemäß zu erwarten, da die Erregung im wesentlichen eine Funktion des Valenzfeldes Gattungsatom–Erdalkaliatom ist (vgl. S. 586) und durch die Bindung des Schwermetalls nur sekundär beeinflußt wird.[4])

Man kann umgekehrt dazu übergehen, aus unserem Bilde eine Erklärung für das Auftreten der verschiedenen Arten von Serien in den Erregungsverteilungen abzulesen. Es muß nämlich ein größerer Sprung in der Valenzbetätigung des

---

1) P. Lenard, Ann. d. Phys. 31. S. 668. 1910.

2) F. Schmidt, Ann. d. Phys. 64. S. 725. 1921.

3) Vgl. auch F. Schmidt, Ann. d. Phys. 74. S. 362. 1924.

4) Hierbei ist zu bemerken, daß infolge der Rückwirkung der Bindung Schwermetall–Gattungsatom auf die Bindung Gattungsatom–Erdalkali die Größe z der Schmidtschen Formel als Korrektionsglied noch einen Faktor enthalten wird, in dem V' (vgl. S. 595) vorkommt. Es ist deshalb auch nicht vollkommene Übereinstimmung der absoluten Wellenlängen der Erregungsverteilungen innerhalb einer Schmidtschen Serie für verschiedene Metallatome zu erwarten. Doch sind die Messungen bisher noch nicht genau genug, da es sich, wie die nur geringe Verschiedenheit der in Betracht kommenden Bildungswärmen nahe legt, nur um kleine Verschiebungen handeln kann.

Metallatoms in seiner Wirkung auch auf das Brückenatom sich übertragen. Hierdurch werden dessen Erregungselektronen beeinflußt, was sich nach unserem Bilde in der Erregungsverteilung äußert. Es liegen nun die Verhältnisse tatsächlich so, daß die sehr stark von dem Verhalten der meisten Phosphore abweichende und sehr gut bekannte Serie I (in der Schmidtschen Bezeichnung) dem Wismut angehört, welches auch das einzige gut untersuchte dreiwertige Element ist. Hingegen ist die am häufigsten auftretende Serienart II den zweiwertigen Atomen zuzuschreiben. Es gehören hierzu: Cu, Zn, Pb-β[1]), Mn; Ag-β und Bi-β. Hieraus kann aber weiter geschlossen werden, daß Ag-β und Bi-β einer zweiwertigen Betätigung der betreffenden Metallatome[2]) entspricht, was wiederum unsere aus ganz anderen Betrachtungen unabhängig abgeleitete Anschauung stützt, daß das Auftreten verschiedener Banden eine verschiedenartige Valenzbetätigung[3]) des Schwermetallatoms zur Ursache hat.[4]) Die anderen Serienarten enthalten noch zu wenig und nicht genau genug bestimmte Wellen-

---

1) Diese ist wohl als Hauptbande aufzufassen und wird auch von P. Lenard u. V. Klatt (Ann. d. Phys. 15. S. 489. 1904 bei den SrSPb-Phosphoren als solche bezeichnet.

2) Das Vorkommen zweiwertigen Bi ist bekannt, z. B. in der Existenz der Verbindung BiO. Diese Wertigkeitsstufe des Bi ist jedoch nicht sehr stabil und in Übereinstimmung hiermit steht auch, daß die Lichtsumme der Bi-β-Bande stets sehr viel kleiner ist als die der Bi-α-Bande (P. Lenard, Ausleuchtung und Tilgung III, 25 und namentlich 36).

3) Über mögliche Abweichungen hiervon vgl. S. 580, Anm. 3. Vgl. auch die folgende Anmerkung.

4) Es ist hierbei zu beachten, daß der Wechsel in der Valenz des Schwermetallatoms bewirken kann, daß unter Umständen auch zwei Atome gleichzeitig an das Zentrum mittels desselben Schwefelatoms gebunden werden, wofür manche Erfahrungen sprechen. (Vgl. P. Lenard, Ausleuchtung und Tilgung III, 36.) Die vorliegenden Messungen der Erregungsverteilungen sind jedoch noch nicht genau genug, um mit Sicherheit entscheiden zu lassen, inwiefern sich die zweiwertige Betätigung des Schwefels beispielsweise gegenüber einem zweiwertigen Silberatom, bzw. gegenüber zwei einwertigen Silberatomen in der Lage der Erregungsverteilung äußert. Da Ag-β möglicherweise letzterer Anordnung entspricht, würde die Gleichheit der Erregungsverteilung mit der von Cu-α, die wohl zweifellos dem zweiwertigen Cu zukommt, eine sehr starke Stütze für unsere Anschauung sein, daß die Erregung am Gattungsatom angreift.

längen[1]), um daraus auch etwa auf die Zuordnung der einwertigen Valenzbetätigung schließen zu lassen.

Auch das Auftreten zweier Emissionsgruppen bei den Praseodymphosphoren und die Tatsache der Existenz der Terbiumphosphore kann, wie schon Teil I, S. 130 u. 139 erwähnt, zur Stütze unserer Anschauung dienen.[2])

Aber auch die Veränderungen des Abstandes der Linienpaare, wie sie S. 564 näher behandelt wurde, ergibt sich zwanglos aus unserem Bilde. Unserer Auffassung entsprechend, daß es sich um magnetisch aufgespaltene Multiplette handle, zeigt uns die Veränderung des Emissionsbildes, daß bei Übergang von Calcium zu Barium die magnetischen Einflüsse auf die Emissionselektronen schwächer werden, da der Dublettabstand sich verringert.

Man ist nun, wie die Erfahrungen über den Atomaufbau lehren, berechtigt, das Auftreten von magnetischen Einflüssen in einem Atom auf eine mangelnde Symmetrie seiner Elektronenbahnen, so daß sich die magnetischen Wirkungen der einzelnen Kreisströme nicht kompensieren, sei es infolge äußerer Einflüsse oder innerer Gründe des Aufbaues, zurückzuführen. Es ist daher der Schluß gestattet, daß unter sonst ähnlichen Bedingungen die magnetischen Wirkungen um so mehr hervortreten werden, je mehr gestört der in Betracht kommende Elektronenverband ist.

Diese Überlegungen auf unser Bild angewendet lassen erwarten, daß die magnetischen Einflüsse um so stärker hervortreten werden, je mehr das Brückenatom durch die Nachbarbindungen nach dem Zentrum beeinflußt ist und dadurch den Elektronenverband des Schwermetallatoms stört.[3]) Wir sind nun S. 591 zu dem Ergebnis gelangt, daß die Bindung des Schwermetallsulfids an das Zentrum, also auch seine Gestörtheit, von Calcium zu Barium abnimmt. Dem entspricht aber auch tatsächlich die zu erwartende magnetische Aufspaltung. Sie ist bei CaS größer als bei BaS und in analoger Weise bei

1) Vgl. auch F. Schmidt, Ann. d. Phys. 64. S. 730. 1921.

2) Vgl. ferner S. 596, Anm. 1.

3) Daß diese magnetischen Einflüsse gerade bei den vorliegenden Phosphoren so stark hervortreten, findet in dem außerordentlich hohen Atommagnetismus, namentlich des Samariums, seine Erklärung.

Oxyd größer als bei Sulfid. Wir sehen also, daß die Gesamtverschiebung des Spektrums und die Änderung der Dublettabstände im Grunde die gleiche Ursache besitzen, wodurch auch ihr Parallelgehen verständlich wird.

Eine strengere Fassung des zugrunde gelegten Bildes erlaubt es weiter, Anhaltspunkte für eine quantitative Bestimmung der Änderung der Emissionswellenlängen zu geben. Es muß nämlich ihre Veränderung etwa bei Übergang von einem Erdalkali zum anderen, sich berechnen lassen aus der Summe zweier Ausdrücke, in denen der erste den Einfluß des äußeren Feldes des Zentrums und der zweite die Änderung des Bindungszustandes der Emissionselektronen berücksichtigt, also etwa in der Form:

$$\lambda_2 - \lambda_1 = \lambda_1 \frac{\sqrt{D_2} - \sqrt{D_1}}{\varkappa \sqrt{D_1}} + z[(V_2 - V_1) m V' - n(V_2 - V_1)].$$

Hierbei bedeuten λ_1, λ_2 die Emissionswellenlängen im Grundmaterial 1, bzw. 2; D_1, D_2 die betreffenden Dielektrizitätskonstanten; V_1, V_2 die Bindungsenergie der reinen Verbindung Gattungsatom–Erdalkalimetall, $\varkappa$ einen Faktor, der ein Maß für die Geschütztheit der für die Emission maßgebenden Elektronenbahnen angibt (für PbS etwa gleich 1, für die seltenen Erden sehr groß), wie es sich aus anderweitigen spektralen Erfahrungen gewinnen läßt[1]), z einen Faktor der vom angewendeten Maßsystem abhängt, m und n Faktoren, die durch den Zentrenbau bestimmt werden[2]) und V' die Bindungsenergie der reinen Verbindung Gattungsatom–Schwermetall.

Diese Beziehung scheint eine bemerkenswerte Bestätigung bei den Manganphosphoren zu finden. Die helle Farbe des Mangansulfids, bzw. der Manganoverbindungen ebenso wie (gemäß der neueren Bohrschen Gedankengänge, welche ihrerseits auf spektrale Beobachtungen gestützt sind) seine Stellung in

1) Am eindeutigsten wohl aus den Termgrößen der Emissionselektronenbahnen.

2) Die Veränderungen der Emission bei den Zinksilikatphosphoren (vgl. S. 580, Anm. 3) wären demnach nach unserer Vorstellung durch Änderung von m und n zu erklären. Es ist ferner zu beachten, daß m wahrscheinlich in geringem Maße ebenfalls von V' abhängig ist. Es ist demnach die Proportionalität dieses Teiles des Bindungseinflusses mit V' nur als erste Näherung zu betrachten.

der Mitte einer gestörten Gruppe analog den seltenen Erden, lassen einen großen Wert von x erwarten und demnach ein Überwiegen des zweiten Gliedes, ebenso wie es bei den seltenen Erden hervorgetreten ist. Dem entspricht auch tatsächlich das Verhalten der Emission, welche bei Übergang von Calcium zu Strontium sowohl in Sulfid als auch in Oxydphosphoren in früher nicht verständlicher Weise nach kürzeren Wellen sich verschiebt.[1])

Man kann nun noch einen Schritt weitergehen und ungefähr den Wert angeben, wo der Übergang des zweiten Gliedes zu negativen Werten (falls $V_2 - V_1$ positiv) erfolgt, also $mV' < n$ wird, sein Einfluß demnach (da D und V den entgegengesetzten Gang haben) mit dem der Dielektrizitätskonstante gleichgerichtet wird. Das zweite Glied muß nämlich die Differenz $V_2 - V_1$ nach unserem Bilde zweimal enthalten und zwar in Form einer Differenz, einmal wegen der Bindung Erdalkali–Brückenatom, das andere Mal wegen der Bindung Erdalkaliatom–Zentrumsatome. Daher kann das zweite Glied unter Umständen einen mit dem der Dielektrizitätskonstante gleichlaufenden Einfluß ergeben, wenn nämlich die Wirkung letzterer Bindung überwiegt.

Wenn man etwa innerhalb einer Serienart die Änderung der Emissionswellenlängen (unter Berücksichtigung des Ganges von x) bei Übergang von Strontiumsulfid zu Calciumsulfid betrachtet, so findet man, daß ihre Verschiebung einen merklich parallelen Gang mit den Bildungswärmen[2]) der betreffenden Schwermetallsulfide zeigt, ganz wie es unserer obigen Vorstellung entspricht, wenn auch die Unsicherheit von x und der bis jetzt vorliegenden Messungen der Bildungswärmen keine quantitativen Angaben machen lassen.

Während nämlich in den Sulfidphosphoren das zweite Glied für Mangan (Bw. = 63 cal/Mol) noch einen stark positiven Wert hat[3]) — vgl. oben —, ebenso für Samarium (dessen Bw. des Sulfids auch ziemlich groß ist), wird es bei CuS (Bw.

1) Es ist dies andererseits wieder eine Stütze für unsere Anschauung, daß Serienart II den zweiwertigen Atomen zukommt.

2) Diese können hier, solange es sich um Betrachtungen innerhalb einer Serienart (gleichartige chemische Bindung) handelt, wiederum als Maßstab für die Bindungsenergie genommen werden.

3) Was zusammen mit dem großen x die starke Verschiebung von Grün in SrS zu Gelb in CaS ergibt.

ungefähr 19) etwa Null, um bei Übergang zu PbS (Bw. etwa 19) bereits negativ zu werden.[1])

Man kann ferner solange man sich auf einen analogen Bau der Zentren beschränkt, also etwa nur die drei Erdalkalien betrachtet (was in unserer Formel bedeutet, daß sich die Koeffizienten m und n nicht allzusehr ändern) die Veränderung des Spektrums der Samariumphosphore bei Übergang vom Sulfid zum Oxyd verstehen. Es ist nämlich die Bildungswärme des Oxyds viel größer als die des Sulfids (151,9 bzw. 111,2 cal/Mol), was nach unserer Betrachtungsweise (wobei noch die gleichzeitige Änderung von V' als Korrektur in Betracht kommt), eine Verschiebung des Spektrums nach längeren Wellen bewirken muß, wie es auch der Erfahrung entspricht.

Wenn auch das bisher vorhandene Versuchsmaterial noch keine strengeren Schlüsse erlaubt, so zeigen doch die vorstehenden Anwendungen des entwickelten Bildes seine Brauchbarkeit bei dem Versuch weiter in das Verständnis der Phosphoreszenzerscheinungen einzudringen.

Es ist mir ein besonderes Bedürfnis, auch an dieser Stelle Hrn. Geheimrat P. Lenard für sein stetes Interesse und die mannigfache Förderung herzlichst zu danken.

Heidelberg, Radiologisches Institut.

---

1) Hierbei kommt wohl noch der Einfluß von $\varkappa$ in Betracht.

(Eingegangen 8. September 1924.)

2. *Weitere Beobachtungen über die Gültigkeitsgrenze des geometrischen Gesetzes der Lichtbrechung*[1]; *von Paul Fröhlich.*

Inhaltsverzeichnis. § 1. Beschreibung der beobachteten Erscheinung und der Beobachtungsmethode. § 2. Resultate der Beobachtungen.

§ 1. Beschreibung der beobachteten Erscheinung und der Beobachtungsmethode.

Hier gebe ich die Fortsetzung meiner experimentellen Untersuchungen, deren erste Resultate in diesen Annalen schon mitgeteilt wurden.[2]) Die Erscheinung selbst und auch die Beobachtungsmethode mögen deshalb nur sehr kurz wiederholt werden.

Es sei in der Nähe der Grenzfläche zweier optisch verschiedenen Medien, aber im optisch dünneren Medium eine punktförmige Lichtquelle. Die aus dieser ausgehenden Strahlen erleiden an der Grenzfläche der zwei Medien Brechung. Es sei φ_1 der Einfallswinkel, φ_2 der Brechungswinkel, n der Brechungsindex des dünneren Mediums gegen das dichtere; dann ist $n > 1$ und es muß nach dem einfachen Gesetz der Brechung:

$$\frac{\sin \varphi_1}{\sin \varphi_2} = n$$

im Fall $\varphi_1 = \frac{\pi}{2}$, $\sin \varphi_2 = \frac{1}{n} < 1$, also $\varphi_2 < \frac{\pi}{2}$ sein.

Daher müssen sämtliche gebrochene Strahlen im optisch dichteren Medium innerhalb eines Kreiskegels fortschreiten, dessen Öffnungswinkel doppelt so groß ist als der Grenzwinkel der Totalreflexion und dessen Achse die von der Lichtquelle

1) Vorgelegt im ungarischen Original der Ungarischen Akademie der Wissenschaften am 23. Oktober 1922.

2) Ann. d. Phys. 65. S. 577. 1921.

gegen die Grenzfläche gezogene Normale ist. Nennen wir diesen Kegel den Grenzkegel der Totalreflexion. Es folgt, daß die sich im dünneren Medium befindliche punktförmige Lichtquelle vom dichteren Medium aus betrachtet, nur innerhalb des Grenzkegels der Totalreflexion sichtbar sein kann; außerhalb des Grenzkegels ist die Lichtquelle nicht sichtbar. Aber die theoretischen Betrachtungen und auch die experimentellen Forschungen beweisen, daß wenn die punktförmige Lichtquelle sich von der Grenzfläche in sehr kleiner Entfernung, etwa in der Entfernung von der Größenordnung der Wellenlänge befindet, dann wird sie auch außerhalb des Grenzkegels der Totalreflexion sichtbar. Daraus folgt, daß das Brechungsgesetz der geometrischen Optik die Gültigkeit verliert, wenn sich die Lichtquelle in einer sehr kleinen Entfernung von der ebenen Grenzfläche befindet.

Es ist daher experimentell diejenige maximale oder Grenzentfernung einer Lichtquelle zu bestimmen, bei welcher das geometrische Gesetz der Brechung eben noch gültig ist, bzw. eben beginnt ungültig zu werden, so daß bei größeren Entfernungen das Gesetz besteht, bei kleineren jedoch schon nicht mehr gilt.

Aber es ist nicht möglich, eine *primäre* Lichtquelle von der Grenzfläche zweier Medien in eine Entfernung von einigen Wellenlängen zu setzen und diese Entfernung genau zu bestimmen. Ich benützte daher eine sekundäre Lichtquelle. Als eine solche diente mir ein Punkt einer intensiv beleuchteten Furche, welche auf einer Fläche eines Prismas gezogen war; und zur Grenzfläche diente eine glatte Fläche eines zweiten Prismas. Der horizontale Durchschnitt der Prismen (Fig. 1) ist ein gleichschenkeliges Dreieck und die Hypotenusenfläche der beiden sind Kugelflächen von sehr großem Krümmungsradius.

Die Prismen kann man in einen Messingrahmen setzen und mit Schrauben bei den Kanten α zusammenpressen, so daß sich die Kugelflächen berühren. Bei solcher Einrichtung würden die Prismen aber entweder fortwährend in Berührung sein, oder beim Nachlassen der Schrauben würden sie nicht fest in dem Rahmen stehen. Deshalb setzte ich längs der Kanten β und γ ein sehr dünnes und schmales Stanniolband.

Es wäre zwar vorteilhaft statt Stanniolbändchen eine Gummischichte zu benutzen, wie es bei den ersten Beobachtungen geschah, aber die jetzt zwischen die Prismen gesetzte Flüssigkeit könnte die Gummischicht auflösen.

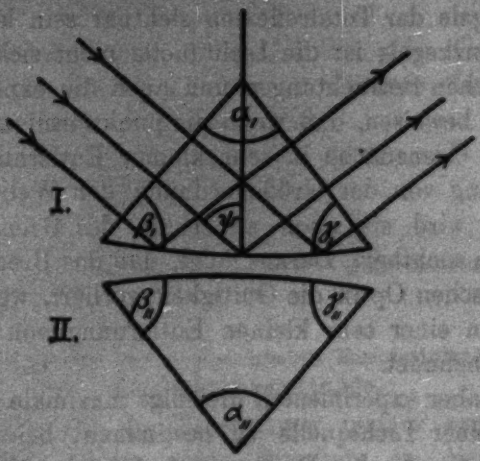


Fig. 1.

Durch die Mitte der Kugelfläche des Prismas I gezogene Furche ist sehr fein, bei gewöhnlichem Anblick kaum bemerkbar. Die Richtung der Furche ist horizontal, aber sie knickt in der Mitte in einem stumpfen Winkel. Diesen Knickpunkt kann man gut beobachten und auch fixieren.

Das Prismenpaar war senkrecht auf die mittlere Platte eines großen Jamin-Sennarmontschen Polarisationskreises aufgestellt. Das vom Krater einer Bogenlampe ausgehende Strahlenbündel wurde parallel gemacht und trifft senkrecht die durch die Kante α_1 und β_1 bestimmte Fläche des im Messingrahmen befestigten Prismas I. Das Bündel tritt ohne Richtungsänderung in die Glasmaterie des Prismas, wurde an der Kugelfläche total reflektiert und beleuchtete intensiv die Furche. Den Knickpunkt der Furche untersuchte ich, durch die Glasmaterie des Prismas II blickend, mit Hilfe eines kleinen Okularrohres, welches um die Achse des Hauptkreises drehbar war.

Die Furche ist innerhalb des Grenzkegels der Totalreflexion bei beliebig großer Entfernung der beiden Prismen voneinander immer sichtbar, aber außerhalb des Grenzkegels wird

die Furche nur dann sichtbar, wenn die Prismen sich in einer bestimmten, genügend kleinen Entfernung voneinander befinden.

Ich beobachtete außerhalb des Grenzkegels der Totalreflexion aus einer bestimmten Richtung die beleuchtete Furche folgendermaßen: Erstens entfernte ich die Prismen voneinander, bis der Knickpunkt der Furche eben verschwand, dann preßte ich sie wieder vorsichtig zusammen, bis der Knickpunkt erschien. Der Mittelwert der Entfernungen der Ränder des Knickpunktes der Furche von der Kugelfläche des Prismas II, in den beiden beobachteten Fällen, gibt die gesuchte maximale oder Grenzentfernung.

Es wurden zur Bestimmung der Entfernung der Furche von dem Prisma II die Newtonschen Farbenringe zugrunde gelegt.

§ 2. Resultate der Beobachtungen.

Die Grenzentfernung habe ich im Falle der Grenzebene Luft und Glas schon früher bestimmt und die Resultate sind an dem oben erwähnten Orte mitgeteilt worden. Aber ich halte die Bestimmung dieser Entfernung auch im Falle der Grenzebenen verschiedener Flüssigkeiten und Glas für nötig. Die Flüssigkeiten wählte ich so, daß ihr Brechungsindex sich dem Brechungsindex des Glasprismas sukzessive nähern soll. Daher muß sich der Öffnungswinkel des Grenzkegels der Totalreflexion sukzessive vergrößern. Ich benützte dreierlei Flüssigkeiten und zwar Wasser, Chloroform und Benzol.

Es wurde ein Tropfen der eben benützten Flüssigkeit auf die Hypotenusenfläche des Prismas I getropft und dann legte ich das Prisma II mit der Hypotenusenfläche vorsichtig darauf. So entsteht zwischen den Hypotenusenflächen statt Luft eine dünne Schicht der benützten Flüssigkeit. Hierauf wurde das Prismenpaar in den Messingrahmen gesetzt und die maximale Entfernung des Knickpunktes der Furche mit der schon beschriebenen Methode bestimmt. Aber die schnelle Verdunstung der dünnen Flüssigkeitsschicht erschwerte sehr die Beobachtungen.

Die Beobachtungen geschahen mit drei verschiedenen Lichtarten, welche mittels farbiger Gläser entstanden. Die mittlere Wellenlänge des benützten roten Lichtes ist in der

Luft: 0,000630 mm, des grünen Lichtes: 0,000522 mm, des blauen Lichtes 0,000477 mm.

Die Beobachtungen begann ich in allen Fällen außerhalb des Grenzkegels in der Winkelentfernung 2,5°, und zwar preßte ich die Prismen zusammen, so daß die Furche eben sichtbar wurde, die Richtung des folgenden Beobachtungsstrahles war außerhalb des Grenzkegels 5° und von hier ging ich mit dem Winkelinterwalle 5° weiter gegen die rasante Richtung; im Falle der Chloroformschicht ist auch das letzte Winkelintervall 2,5°. Die äußersten Beobachtungsrichtungen waren von der Einfallsnormale gerechnet zwischen 79° und 81°. Von hier aus ging ich in den obigen Intervallen in der entgegengesetzten Richtung gegen den Grenzkegel und stellte so den Fall her, daß die Furche durch sukzessive Entfernung der Prismen voneinander, aus der bestimmten Beobachtungsrichtung betrachtet, eben verschwindet. Die Prismen konnte ich aber nur nach der mühsamsten Auswahl der Stanniolbändchen und nach langdauernder Einübung voneinander entfernen, weil sie die Oberflächenspannung der Flüssigkeitsschicht sehr fest zusammenklebte. Die Winkelintervalle der Beobachtungsstellen beziehen sich nicht auf die in Luft ausgetretenen Strahlen, sondern auf die in der Glasmaterie des Prismas II fortschreitenden.

Das Erscheinen und Verschwinden der Furche geschah in je fünf Fällen. Im Falle jeden Erscheinens und jeden Verschwindens bestimmte ich die Entfernung der Furche vom Prisma II mit Hilfe der Newtonschen Ringe.

Die Resultate der Beobachtungen faßte ich in vier Tabellen und sieben graphischen Figuren zusammen. Es werden hier wegen der Vollständigkeit auch die schon publizierten Resultate des Falles Luft-Glas auch mitgeteilt.

In sämtlichen Tabellen bedeuten in der zweiten horizontalen Reihe φ_{tot} die Grenzwinkel der Totalreflexion der Glasmaterie des Prismas II gegen die benützte Flüssigkeit im Falle der eben angewandten Lichtart. Die erste vertikale Rubrik φ_r enthält die Beobachtungsrichtungen vom Grenzkegel an gerechnet; diese Richtungen sind in allen Fällen gleich. Die erste Rubrik der einzelnen Farben φ bedeutet die Beobachtungsrichtung von der Einfallsnormale an gerechnet und

Tabelle 1.

Luft–Glas.

	Rotes Licht $\lambda = 0{,}000\,630$ $\varphi_{tot} = 38{,}3°$			Grünes Licht $\lambda = 0{,}000\,522$ $\varphi_{tot} = 38{,}0°$			Blaues Licht $\lambda = 0{,}000\,447$ $\varphi_{tot} = 37{,}8°$		
φ_{tot}	φ	$\frac{z_2}{\lambda}$	$z_2 \cdot 10^{-6}$ mm	φ	$\frac{z_2}{\lambda}$	$z_2 \cdot 10^{-6}$ mm	φ	$\frac{z_2}{\lambda}$	$z_2 \cdot 10^{-6}$ mm
2,5°	40,8°	2,341	1475	40,5°	2,510	1310	40,3°	2,716	1214
5	43,3	2,041	1286	43,0	2,146	1120	42,8	2,264	1012
10	48,3	1,602	1009	48,0	1,776	926	47,8	1,843	824
15	53,3	1,316	829	53,0	1,462	763	52,8	1,494	668
20	58,3	1,124	708	58,0	1,236	645	57,8	1,262	564
25	63,3	0,997	628	63,0	1,078	563	62,8	1,143	511
30	68,3	0,829	522	68,0	0,916	478	67,8	1,022	457
35	73,3	0,675	425	73,0	0,749	391	72,8	0,846	378
40	78,3	0,524	330	78,0	0,613	320	77,8	0,624	279

Tabelle 2.

Wasser–Glas.

	Rotes Licht $\varphi_{tot} = 55{,}7°$			Grünes Licht $\varphi_{tot} = 55{,}3°$			Blaues Licht $\varphi_{tot} = 55{,}1°$		
φ_z	φ	$\frac{z_2}{\lambda}$	$z_2 \cdot 10^{-6}$ mm	φ	$\frac{z_2}{\lambda}$	$z_2 \cdot 10^{-6}$ mm	φ	$\frac{z_2}{\lambda}$	$z_2 \cdot 10^{-6}$ mm
2,5°	58,2°	3,641	1716	57,8°	3,719	1454	57,6°	3,820	1276
5	60,7	2,880	1365	60,3	2,946	1152	60,1	3,003	1003
10	65,7	2,217	1050	65,3	2,315	905	65,1	2,452	819
15	70,7	1,880	891	70,3	2,021	790	70,1	2,155	720
20	75,7	1,620	768	75,3	1,749	684	75,1	1,898	634
25	80,7	1,173	556	80,3	1,363	533	80,1	1,557	520

Tabelle 3.

Chloroform–Glas.

	Rotes Licht $\varphi_{tot} = 68{,}6°$			Grünes Licht $\varphi_{tot} = 68{,}2°$			Blaues Licht $\varphi_{tot} = 68{,}0°$		
φ_z	φ	$\frac{z_2}{\lambda}$	$z_2 \cdot 10^{-6}$ mm	φ	$\frac{z_2}{\lambda}$	$z_2 \cdot 10^{-6}$ mm	φ	$\frac{z_2}{\lambda}$	$z_2 \cdot 10^{-6}$ mm
2,5°	66,1°	4,229	1848	65,7°	4,355	1568	65,5°	4,459	1369
5	68,6	3,505	1529	68,2	3,606	1298	68,0	3,827	1175
10	73,6	2,516	1100	73,2	2,686	967	73,0	2,978	913
15	78,6	1,891	830	78,2	2,126	765	78,0	2,362	725
17,5	81,1	1,606	702	80,7	1,803	650	80,5	2,038	625

Tabelle 4.

Benzol–Glas.

	Rotes Licht $\varphi_{tot} = 66{,}8°$			Grünes Licht $\varphi_{tot} = 66{,}6°$			Blaues Licht $\varphi_{tot} = 66{,}5°$		
φ_r	φ	$\frac{z_2}{\lambda}$	$z_2 \cdot 10^{-6}$ mm	φ	$\frac{z_2}{\lambda}$	$z_2 \cdot 10^{-6}$ mm	φ	$\frac{z_2}{\lambda}$	$z_2 \cdot 10^{-6}$ mm
2,5°	69,3°	4,561	1933	69,1°	4,780	1673	69,0°	5,037	1506
5	71,8	3,671	1564	71,6	3,874	1356	71,5	4,154	1242
10	76,8	2,688	1124	76,6	2,869	1004	76,5	3,154	943
15	81,8	1,709	728	81,6	1,940	680	81,5	2,187	654

so muß $\varphi = \varphi_{tot} + \varphi_r$ sein. Die zweite Rubrik der einzelnen Farben z_2/λ enthält die maximalen oder Grenzentfernungen der Furche von der Kugelfläche des Prismas II und zwar im Verhältnis zur eigenen Wellenlänge der Lichtart. Die dritte Rubrik der einzelnen Farben $z_2 \cdot 10^{-6}$ mm enthält ebenfalls die maximalen oder Grenzentfernungen in millionten Millimeter.

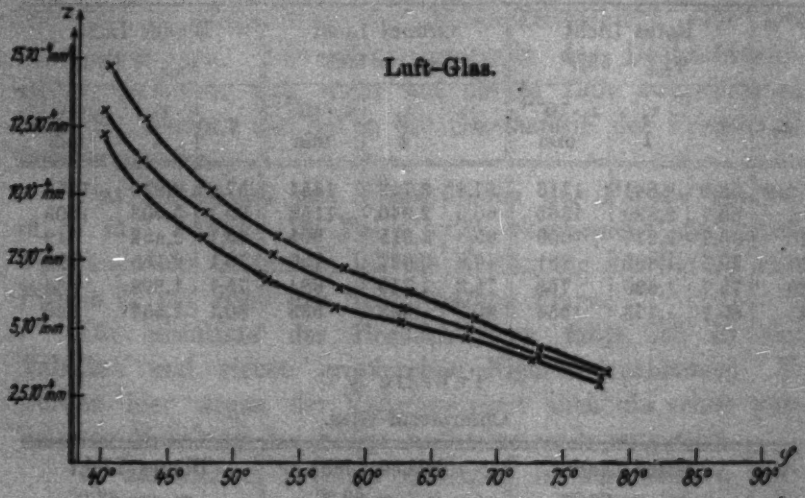


Fig. 2.

In den graphischen Figuren bedeutet die horizontale Achse φ die Beobachtungsrichtungen und $\varphi = 0$ die Einfallsnormale. Der Anfangspunkt des Koordinatensystemes ist in der Figur nicht sichtbar. Einem Skalenteile der Abszissenachse entspricht je 1°. Die Achse z bedeutet die maximale

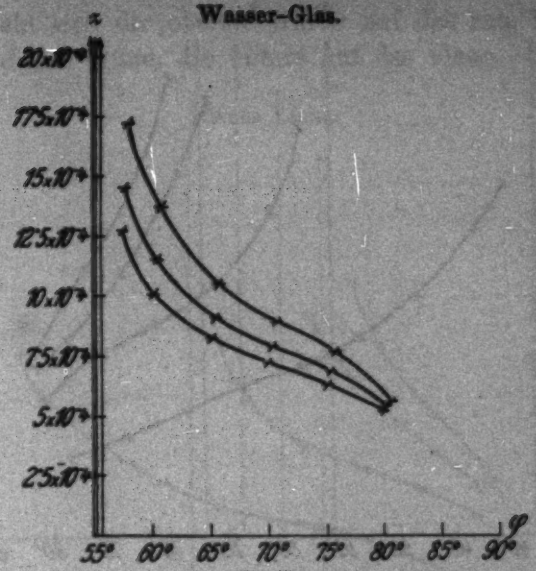


Fig. 3.

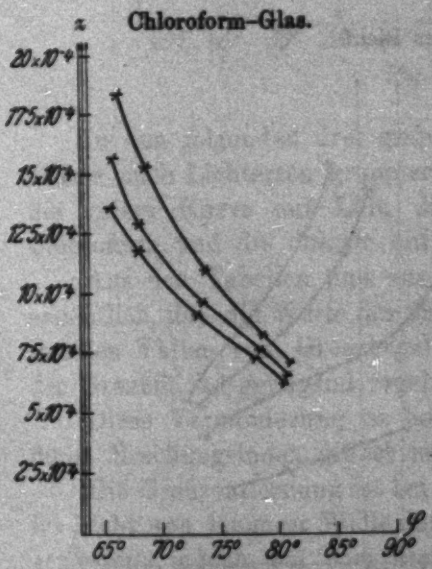


Fig. 4.

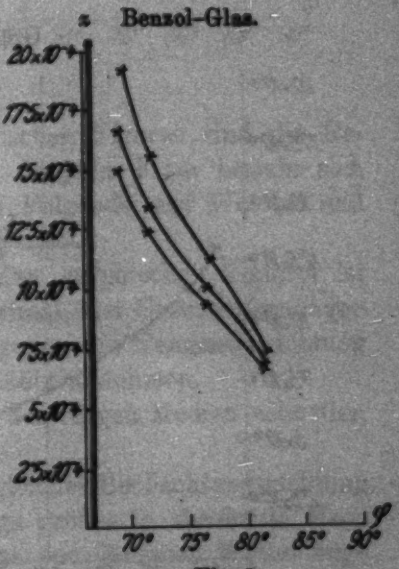


Fig. 5.

oder Grenzentfernungen, und einem Skalenteile entspricht je $0{,}5 \times 10^{-4}$ mm. Die Grenzwinkel (der Grenzkegel) der Totalreflexion sind an den entsprechenden Stellen von φ mit Vertikallinien bezeichnet.

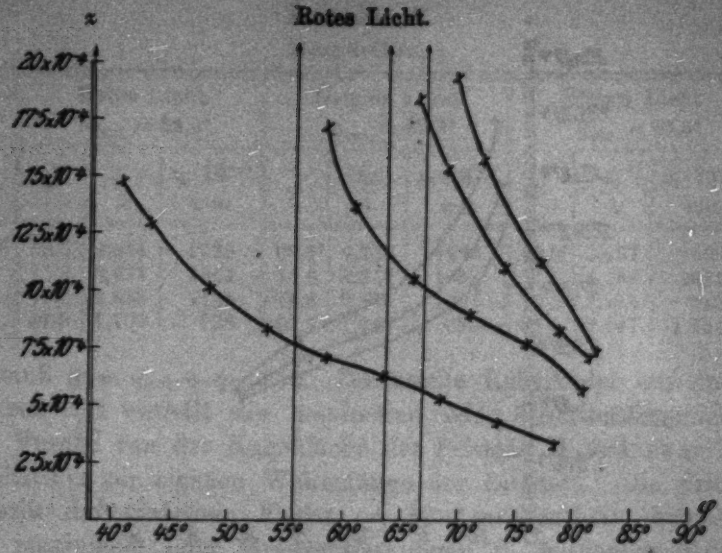


Fig. 6.

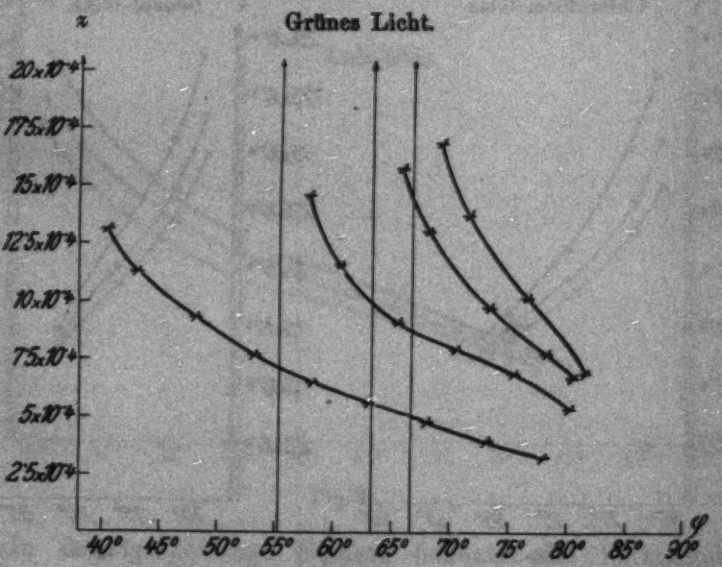


Fig. 7.

In den vier ersten graphischen Figuren sind die Resultate gemäß den Flüssigkeitsschichten zusammengestellt. In jeder

Figur bezieht sich die oberste Kurve auf das rote Licht, die mittlere auf das grüne, die untere auf das blaue.

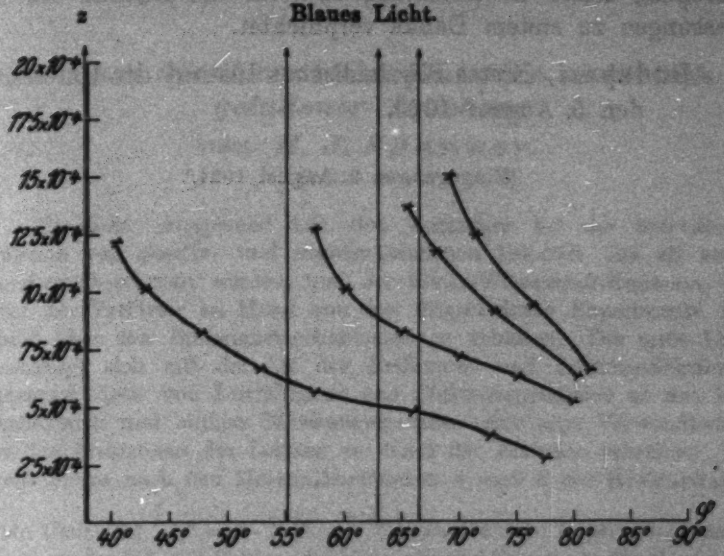


Fig. 8.

In den folgenden drei graphischen Figuren sind die Resultate nach Lichtarten gruppiert. In jeder Figur bezieht sich die untere Kurve auf Luft, die Folgende auf Wasser und Chloroform und die oberste auf Benzol.

Aus den Tabellen und aus den graphischen Figuren ist ersichtlich, daß die Werte der maximal oder Grenzentfernungen in allen Fällen vom Grenzkegel gegen die Tangentialrichtung der Grenzfläche genügend regelmäßig abnehmen.

Diese Verminderung ist bei denjenigen Medien schneller, deren Brechungsindex größer ist.

Die Grenzentfernung ist bei gleicher Beobachtungsrichtung für Licht von längerer Wellenlänge größer in absolutem Maas gemessen; jedoch bei dem Lichte von längerer Wellenlänge kleiner im Verhältnis zur eigenen Wellenlänge der Lichtart.

Die Beleuchtung der Furche geschah während der quantitativen Messungen mit unpolarisiertem Lichte. Mit polarisiertem Lichte konnte ich nur qualitative Beobachtungen anstellen.

Ich bin den Herren Hofrat Prof. Dr. J. Fröhlich und den Professoren Dr. K. Tangl und Dr. St. Rybár für die Anregung dieser Untersuchung bzw. für die Beihilfe bei den Messungen zu stetem Danke verpflichtet.

Budapest, Erstes Physikalisches Institut der Universität, den 5. August 1924.

(Eingegangen 9. August 1924.)

3. *Über die thermische Emission elektrisch geladener Teilchen;* von *H. J. Spanner.*

Übersicht: Ausgehend von den Vorgängen bei der thermischen Emission von positiv- und negativ-geladenen Teilchen, die als korrespondierend erkannt werden, und der Platin-Wasserstoff-Emission, versucht der Verfasser an Hand von drei Fragen durch Experimente Aufschluß über den Emissionsmechanismus zu erhalten. Die erste Frage beschäftigt sich mit der Art der Emissions- und Leitungselektronen. Untersuchungen von Leitfähigkeit und Elektronenemission an den Erdalkalioxyden und einigen Mischungen lassen eine enge Verwandtschaft von den Elektronen der Leitung zu denen der Emission erkennen. Die zweite Frage nach den Materialkonstanten A und B der Richardsonschen Gleichung $\left(J_s^0 = A \cdot \sqrt{T} \cdot e^{-\frac{B}{T}}\right)$ wird durch Experimente dahin beantwortet, daß der Faktor A als universelle Konstante für Oxyde der II., III. und IV. Gruppe des periodischen Systems anzusehen ist, während der Ausdruck B oder der ihm proportionale für das Emissionsmaterial charakteristische Faktor $\delta\varphi$ (die Austrittsarbeit für Elektronen in Volt) sich als einfache Funktion der Kernladungszahl (Z) und der Anzahl (N) der Valenzelektronen der emittierenden Atome durch die Gleichung: $\delta\varphi = c\frac{N^a}{Z^b} + c'$ (a, b, c und c' sind Konstante) darstellen läßt; für eine bestimmte Spalte (also festes N) ist demnach $\delta\varphi$ monoton abnehmend mit größer werdender Ordnungszahl. — Schließlich wird mit einer dritten Frage nach dem Einfluß der metalloiden Verbindungskomponente auf die Elektronenemission einer Metallverbindung gesucht. Die Experimente an verschiedenen einfachen Verbindungen (vor allem vom Calcium), wie Sulfiden, Carbiden, Fluoriden, Arseniden und Hydriden zeigen, daß die Elektronenemission aller dieser Verbindungen mit einem bestimmten Metallatom fast dieselbe ist, mit Ausnahme einer sehr erhöhten Emission beim Hydrid. Dieses Ergebnis führt dann zu der Annahme, daß eine jede elektronegative Verbindungskomponente gemäß seiner Stellung im periodischen System nicht zur Emission beiträgt, während der elektropositive Wasserstoff (trotz seiner Anionbildung beim Hydrid) seine Eigenemission hat, wie im Fall der Lösung im Platin.

Die vorliegenden Zeilen sollen eine Zusammenfassung einer ganzen Reihe von bisher unveröffentlichten Arbeiten des

Verfassers über die Emission positiver und negativer Teilchen bei hohen Temperaturen sein. Es wurden viele Versuche angestellt, um einige der beim Emissionsvorgang ungeklärten Fragen in experimenteller Hinsicht zu beantworten.

Einleitung: Die Emission positiver und negativer Teilchen.

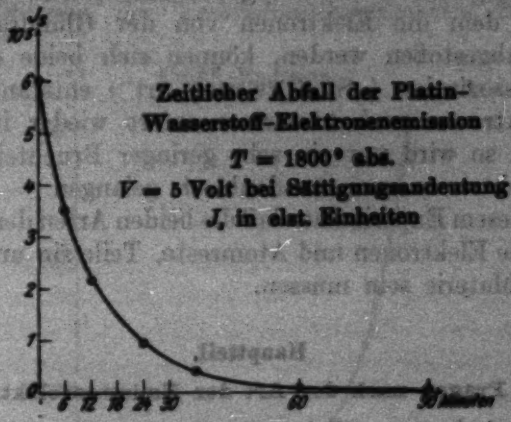
Die Untersuchungen gestalten sich bei der Emission von negativen Teilchen, welche zur Hauptsache Elektronen sind, relativ einfach; auch existiert hierüber schon hinreichende Literatur.[1]) Die Vorgänge bei der Aussendung positiver Masseteilchen sind bedeutend schwieriger festzustellen, weil positive Ströme im Hochvakuum nur in geringem Maße und nur bei günstigster Wahl der Versuchsbedingungen und der Untersuchungsmaterialien störungsfrei auftreten.

Allem Anschein nach sind die beiden Emissionsvorgänge einander korrespondierend, dies will bedeuten, daß ein neutrales Atom sowohl ein Elektron emittieren, als auch selbst als positives Teilchen unter Zurücklassung einer negativen Ladung emittiert werden kann. Die Hauptstütze für diese Annahme ist darin zu erblicken, daß Substanzen mit hoher Elektronenemission, wie z. B. die Alkalien und ihre Verbindungen, im allgemeinen auch eine starke Verdampfung von positiv geladenen Teilchen zeigen. Die Zusammengehörigkeit der beiden Vorgänge ist wohl am deutlichsten zu übersehen am Beispiel von Wasserstoff, welcher trotz seines gasförmigen Zustandes bei hohen Temperaturen der Emissionsuntersuchung zugänglich ist, da er sich leicht in Platin löst und erst allmählich beim Glühen herausverdampft.

Erhitzt man Drähte aus diesem Material, welche schon durch das Liegen an der Luft stark Wasserstoff absorbiert haben, so zeigen sie anfänglich eine sehr hohe Elektronenemission und eine beträchtliche positive Emission, welche teilweise starken Schwankungen unterliegt. Beide Emissionen sinken nach längerer Glühdauer mehr und mehr ab (vgl. Kurve I für den Elektronenstrom); die positive Emission verschwindet praktisch vollkommen, d. h. sie ist mit den empfindlichsten Instrumenten nicht mehr nachweisbar; dies ist ein Zeichen

1) O. W. Richardson, Jahrb. d. Radioaktiv. u. Elektronik. 1. S. 300. 1904; W. Schottky, ebenda. 12. S. 147. 1914.

dafür, daß jetzt keine Materie, also kein H^+ mehr in starkem Maße ausgeschleudert wird. (So erklären sich auch die starken Schwankungen des positiven Stromes durch ein eruptives Freiwerden von Wasserstoffwolken.) Der negative Strom hat sich nach der Entgasung zumeist auf den tausendsten Teil seines Anfangswertes reduziert; es ist jetzt nur noch die Emission des Metalles allein vorhanden (metallischer Emissionseffekt). Die Anfangsemission von Platindrähten ist also zur Hauptsache dem Wasserstoff zuzuschreiben. Man hat hier den sehr



Kurve I.

einfachen Fall der Emission von Elektronen und von H^+; beide Teile zusammen bilden das neutrale Atom H. Der Emissionsvorgang besteht somit in einer Spaltung des Atoms in Elektron und positivem Atomrest. Es ist damit keineswegs gesagt, daß beide Teile in gleich starkem Maße emittiert werden müssen, d. h. daß sie denselben „Dampfdruck" haben. Die Elektronenemission an reinen Metallen, wie z. B. an Wolfram, Tantal, Molybdän lehrt dagegen, daß trotz einer recht hohen negativen Emission von vielen Ampèrestunden sich der dünne Metalldraht selbst fast nicht verzehrt; so tritt auch kein positiver Strom auf. In diesem Falle können eben die emittierenden Metallteilchen, welche die auf der äußersten Oberfläche des Drahtes sitzenden Atome[1]) sind, selbst nicht abgeschleudert werden, weil die Temperatur bei diesen Sub-

1) Davisson u. Pidgeon, Phys. Rev. 15. S. 553. 1920.

stanzen (Metallen) noch nicht dazu ausreicht. — Werden derartige Drähte, wie z. B. Platindrähte, jedoch durch eine starke Überbelastung urplötzlich zum Zerplatzen gebracht, so können die in der Verdampfung begriffenen Teilchen keine Elektronen abgeben; es tritt bei negativer Belastung des Versuchsdrahtes gegenüber dem Anodenblech dann auch kein negativer Stromstoß in einem in der Entladungsstrombahn liegenden ballistischen Galvanometer auf, hingegen jetzt ein starker positiver Stoß der verdampfenden positiven Ionen bei entgegengesetzter Belastung der Elektroden. Im ersteren Falle, bei dem die Elektronen von der Glühdrahtelektrode ebenfalls abgestoßen werden, können sich beide durch thermische Dissoziation („Stoß zweiter Art") entstandenen Teilchen, Elektronen und Atomreste sofort wieder im Vakuum vereinigen; so wird nur ein sehr geringer Bruchteil der emittierten Elektronen zum Anodenblech gelangen. — Man sieht auch aus diesem Experiment, daß die beiden Arten der Emissionsteilchen, die Elektronen und Atomreste, Teile ein und derselben neutralen Materie sein müssen.

Hauptteil.

Drei Fragen nach der Art der Emissionselektronen.

Die Emission von Elektronen ist im allgemeinen leichter experimentell und theoretisch zu erforschen; darum soll zur Hauptsache hiervon die Rede sein. Bei der thermischen Elektronenemission interessieren vor allem die folgenden drei Fragen:

1. *Besteht ein Zusammenhang zwischen Elektronenemission und Leitfähigkeit einer bestimmten Substanz?*

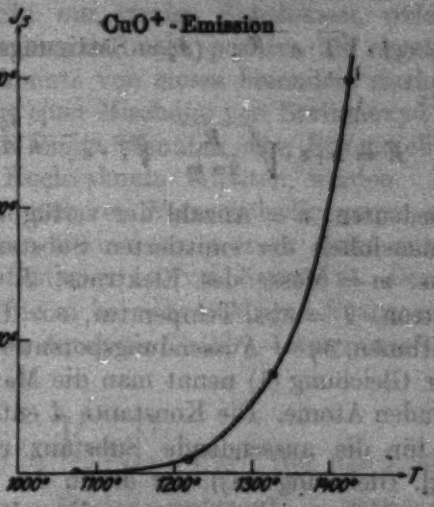
Die Abdestillation von Elektronen ins Vakuum, die in ihren Einzelvorgängen in einer Abtrennung der Elektronen aus dem Atomverband und in einer Überwindung der Austrittsarbeit an der Oberfläche der emittierenden Substanz besteht, müßte ähnlich vor sich gehen wie der Leitungsvorgang bei Materialien, bei denen die Leitungselektronen erst geschaffen (dissoziiert) werden müssen.

2. *Läßt sich für die thermische Elektronenemission ein ähnlicher Zusammenhang mit dem elektrischen Charakter der emittierenden Substanz (Elektropositivität oder -negativität) wie beim*

Photoeffekt finden oder läßt sich gar ein direkter Zusammenhang mit der Ordnung im periodischen System der Elemente feststellen?

Die Beantwortung des zweiten Teils der Frage durch Experimente scheint insofern einfacher und deshalb aussichtsreicher zu sein, als man bei den Emissionsuntersuchungen unter dem Einfluß hoher Temperaturen durch die Entgasungsmöglichkeiten wirklich reine, vor allem gasfreie Substanzen haben kann.

3. *Ist die Elektronenemission einer einfachen Verbindung aus der Emission der Verbindungskomponenten bestimmbar?*



Kurve Ia.

Diese drei Kardinalfragen hat sich der Verfasser vorgelegt und zu ihrer Beantwortung viele Versuche in mannigfacher Richtung während mehrerer Jahre angestellt. Über diejenigen Untersuchungen, welche zur Klärung der Fragen und zur Deutung des Emissionsmechanismus beitragen können' soll im folgenden unter Angabe der Hauptergebnisse berichtet werden.

Vorerst sei noch auf die für die Emission und seine Untersuchung wichtigsten Tatsachen eingegangen.

Glüht man ein Metall oder eine Metallverbindung, so sendet sie im allgemeinen Elektronen und positive Teilchen aus. Die Emission steigt stark mit zunehmender Temperatur an (vgl. Kurve Ia für pos. CuO-Ionen). Für die Untersuchung

der Emission gibt man der emittierenden Substanz am besten die Form eines Glühdrahtes, welcher galvanisch geheizt werden kann. Will man Materialien untersuchen, die sich nicht in Drahtform herstellen lassen, so kann man für sie metallische Unterlagen, wie z. B. Platindrähte, benutzen. Es ist nämlich nachgewiesen worden[1]), daß die Elektronenemission nur abhängig ist von einer zumindest drei *Atome* starken Oberflächenschicht. Die Emission ist außerdem eine Funktion der *Temperatur*. Diese Abhängigkeit findet ihren Ausdruck in einer von Richardson[2]) aus den Vorstellungen der Elektronenleitungstheorie entlehnten Gleichung; es ist demnach die Emission

$$(1) \quad E = J_s = A \cdot \sqrt{T} \cdot e^{-\frac{B}{T}}; \quad (J_s = \text{Sättigungsstromdichte}),$$

oder genauer:

$$(1a) \quad E = n \cdot \varepsilon \cdot \sqrt{\frac{R}{2\pi m}} \cdot \sqrt{T} \cdot e^{-\frac{\varepsilon \cdot \delta\varphi}{R \cdot T}}.$$

Hierin bedeuten: n = Anzahl der verfügbaren Elektronen in der Volumeneinheit der emittierten Substanz, ε = Ladung des Elektrons, m = Masse des Elektrons, R = Gaskonstante für ein Elektron, T = abs. Temperatur, e = Basis der natürlichen Logarithmen, $\delta\varphi$ = Aussendungspotential. Die Faktoren A und B der Gleichung (1) nennt man die Materialkonstanten der emittierenden Atome. Die Konstante A enthält der Theorie gemäß den für die aussendende Substanz chrakteristischen Faktor n (vgl. Gleichung (1a)), der die in der Volumeneinheit enthaltenen verfügbaren Elektronen angibt. B schließt in sich den Ausdruck $\delta\varphi$, d. i. die gesamte Austrittsarbeit des Elektrons in Volt.

Um die Emission messen zu können, wählt man die Versuchsbedingungen am günstigsten so, daß von dem Glühdraht ein stationärer Strom, der die jeweils emittierte Elektronenwolke fortschafft, zu einer zweiten Elektrode im Hochvakuum übergeht. Um möglichst einfache Verhältnisse zu haben, umgibt man den Glühdraht konzentrisch mit einem Metallzylinder, der möglichst gut entgast sein muß, damit bei der Belastung des Zylinders durch den Elektronenstrom kein Gas frei werden

1) Davisson u. Pidgeon, a. a. O.

2) O. W. Richardson, Phil. Trans. 201. S. 616. 1903; Jahrb. d. Radioakt. u. Elektronik. 1. S. 300. 1904.

kann und dadurch (positive Ionen!) Sekundäreffekte hervorgerufen werden. Legt man nun an die Elektroden, den Glühdraht und den metallischen Zylinder, eine genügend hohe Spannung, so geht ein Strom durch das Entladungsrohr, wie es ein in die Entladungsbahn eingeschaltetes empfindliches Galvanometer anzeigt (vgl. Fig. 2, weiter hinten). Dieser Strom, der je nach der am Glühdraht liegenden Spannung positiv oder negativ ist, kann nur getragen sein von den aus dem Glühdraht kommenden positiv oder negativ geladenen Teilchen.

Die positiven Ströme sind durch ihre geringe Intensität schon äußerlich leicht von den Elektronenströmen zu unterscheiden. Es gibt nur wenige Substanzen, welche, wie der Verfasser zeigen konnte, mehr positive als negative Teilchen emittieren. So konnte von einem besonders starken „Anodenstrahler", der aus einer Mischung von Bariumoxyd und Wasserglas bestand, für einige Minuten eine Stromdichte von etwa 10^{-3} Amp. im Hochvakuum erhalten werden. Der positive Strom folgt bei sauberen Versuchsbedingungen ebenfalls der Richardsonschen Formel (1), d. h. er steigt mit der Temperatur in einer e-Funktion an (vgl. Kurve Ia). Der sog. Anlaufstrom, d. i. der Strom bei sehr niedrigen Spannungen am Entladungsrohr, wie er durch die Child[1])-Langmuir[2])-Schottky[3])sche Formel

$$J = \frac{\sqrt{\frac{2\varepsilon}{m}} \cdot l}{9 \cdot R} \cdot V^{3/2} \quad \text{(für alle } V \text{ kleiner als } V_s\text{)} \tag{2}$$

(V = Spannung am Entladungsrohr, V_s = Sättigungsspannung, l = Länge des Glühdrahtes bzw. Zylinders, R hier = Radius des Zylinders) bei zylindrischer Anordnung angegeben wird, ist für positive Teilchen in seinem Verlauf bedeutend flacher infolge des größeren Verhältnisses von Masse zu Ladung der emittierten Teilchen gegenüber den Elektronenströmen (vgl. Kurve Ib).[4]) Bei den positiven Strömen tritt die Sättigung,

1) C. D. Child, Phys. Rev. 32. S. 492. 1911.

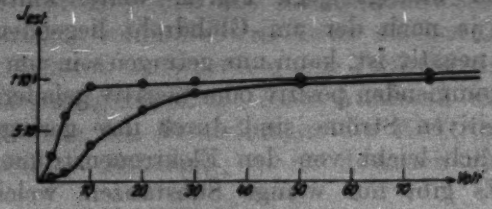
2) I. Langmuir, Phys. Rev. 8. 450. 1913; Phys. Zeitschr. 15. S. 348, 516. 1914.

3) W. Schottky, Phys. Ztschr. 15. S. 525. 1914.

4) Als Untersuchungsmaterial wurde reines Kupferoxyd auf einem entgasten Platindraht verwendet, weil sich dieses leicht aufbringen ließ; die Kurven Ia und Ib sind recht ähnlich den an reinen Cu-Drähten erhaltenen Kurven, so daß die positiven Ionen auf jeden Fall Cu-Ionen sind.

d. i. der Zustand, bei dem sämtliche emittierten Teilchen von einer genügend hohen, die Gegenwirkung der Raumladungswolke aufhebenden Spannung fortgetragen werden, also erst

CuO^+-Sättigungskurve bei $T = 1215°$ abs. (unten) und Vergleichskurve für Elektronensättigungsstrom derselben Intensität



Kurve Ib.

bei höheren Spannungswerten ein. Diese Tatsache konnte noch an verschiedenen anderen Substanzen vom Verfasser festgestellt werden.

Zur Frage 1:

I. Leitfähigkeitsbestimmungen.

Um die erste Frage nach dem Zusammenhang zwischen Emission und Leitfähigkeit beantworten zu können, sind verschiedene Versuche angestellt worden. Es sind die Leitfähigkeiten von gepreßten Oxydpastillen im Platinwiderstandsofen bei Temperaturen von 200—1000° C (ermittelt mit Platin-Platin-Rhodium-Thermoelement) gemessen worden. Die Oxydpastillen befanden sich zu diesem Zweck zwischen gut anliegenden massiven Platinelektroden. *Sie waren so gepreßt, daß sich in demselben Volumen die gleiche Anzahl von Molekülen befand;* der angewandte Preßdruck blieb dabei ziemlich derselbe; er war recht stark, so daß möglichst keine Übergangswiderstände in der Oxydpastille auftreten konnten. Als Erregungsquelle für den Strom wurde eine Batterie von 10 Volt benutzt. Die Leitfähigkeitsströme wurden mit einem empfindlichen S. & H.-Spiegelgalvanometer, dem ein Ayrtonscher Nebenschluß vorgeschaltet war, gemessen. Die Versuchsanordnung ist in Figur 1 wiedergegeben. Als passendste Materialien für den Zweck dieser Arbeit haben sich die durch ihre hohe Elektronenemission ausgezeichneten Erdalkalioxyde[1])

1) A. Wehnelt, Ann. d. Phys. 14. S. 400. 1904.

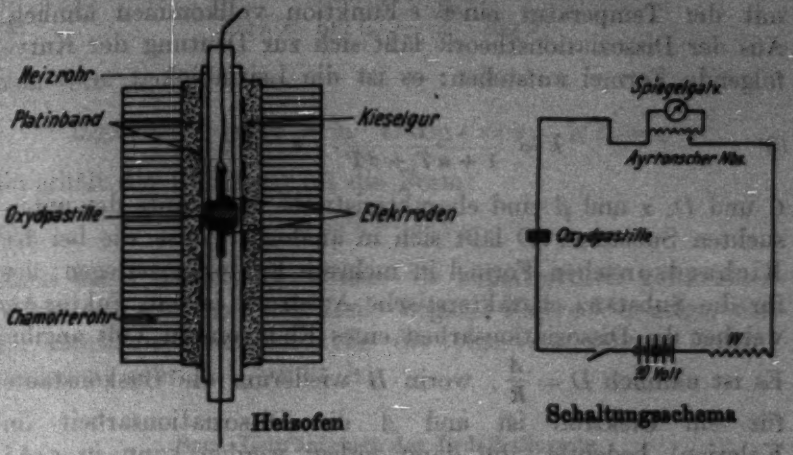
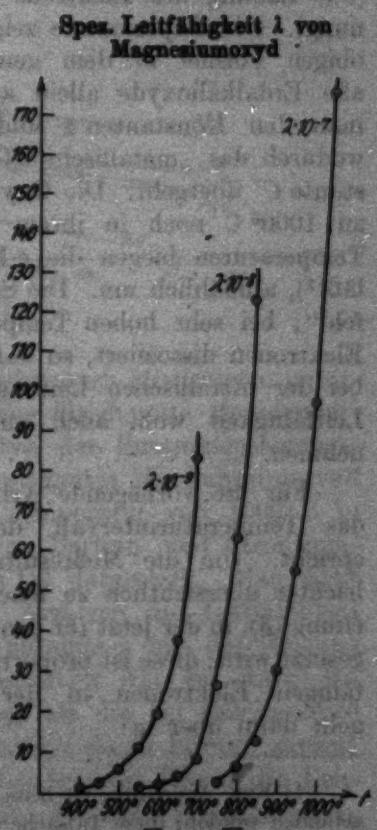


Fig. 1.

finden lassen; man hat bei ihnen in einem bequem zu untersuchenden Temperaturintervall recht beträchtliche Leitfähigkeitsströme, diese müssen zur Hauptsache von Elektronen getragen sein, da sich eine Polarisation der Elektroden und eine Zersetzung des Materials trotz längerer Versuchsdauer nicht feststellen ließ. In demselben Temperaturintervall läßt sich gerade auch die Elektronenemission dieser Oxyde leicht feststellen. Es bestand also die Aussicht, durch Untersuchungen in dieser Richtung eine Antwort auf die Frage 1 zu erhalten.

Die Resultate der Leitfähigkeitsbestimmungen sind am Beispiel von Magnesiumoxyd in Kurve IIa in expliziter Form wiedergegeben; wie man sieht, ist der Verlauf der Leitfähigkeit



mit der Temperatur einer e-Funktion vollkommen ähnlich. Aus der Dissoziationstheorie läßt sich zur Deutung der Kurve folgende Formel aufstellen; es ist die Leitfähigkeit

$$\lambda = \frac{C}{1 + \alpha T_i + \beta T'} \cdot e^{-\frac{D}{T}}; \tag{3}$$

C und D, α und β sind charakteristische Konstante der untersuchten Substanz. D läßt sich in analoger Weise wie bei der Richardsonschen Formel in mehrere Faktoren zerlegen; der für die Substanz charakterstische Ausdruck ist ein Faktor $\delta\lambda$, welcher die Dissoziationsarbeit eines Elektrons in Volt angibt. Es ist nämlich $D = \frac{A}{R}$, worin R wiederum die Gaskonstante für ein Elektron ist und A die Dissoziationsarbeit (in Kalorien) bedeutet, die dann zerlegt werden kann in $\varepsilon \cdot \delta\lambda$ (ε = Ladung des Elektrons und $\delta\lambda$ = Potential der Abtrennung). Die Experimente zeigen nun, daß die e-Funktion der obigen Formel in dem gemessenen Temperaturintervall für alle Erdalkalioxyde allein ausschlaggebend ist. Somit kann man den Konstanten α und β sehr kleine Werte beilegen, wodurch das „metallische" Glied der Formel (3) in eine Konstante C' übergeht. Die Oxyde der alkalischen Erden sind bis zu 1000° C noch in ihrem „Dissoziationsfeld", bei höheren Temperaturen biegen die e-Funktionskurven, wie sich zeigen läßt[1]), allmählich um. Die Substanzen kommen in ihr „Metallfeld"; bei sehr hohen Temperaturen sind also schon zu viele Elektronen dissoziiert, so daß jetzt dieselben Verhältnisse wie bei der metallischen Leitung eintreten. Schließlich wird die Leitfähigkeit wohl auch mit der Temperatursteigerung abnehmen.

Für die vorliegende Arbeit interessiert vor allem gerade das Temperaturintervall, dem das Dissoziationsgebiet entspricht. Um die Meßresultate für die untersuchten Oxyde leichter übersichtlich zu machen, logarithmiert man die Gleichung (3), in der jetzt für den ersten Ausdruck die Konstante C' gesetzt wird; diese ist proportional der Anzahl von dissoziationsfähigen Elektronen in der Volumeneinheit. Gleichung (3) geht dann über in:

1) Eine Andeutung ist beim BaO bei einer Temperatur von 1300° C gefunden worden; diese Tatsache soll später weiter verfolgt werden.

$$\log\lambda = \log C' - \frac{D}{T} \cdot \log e; \tag{4}$$

man setzt:

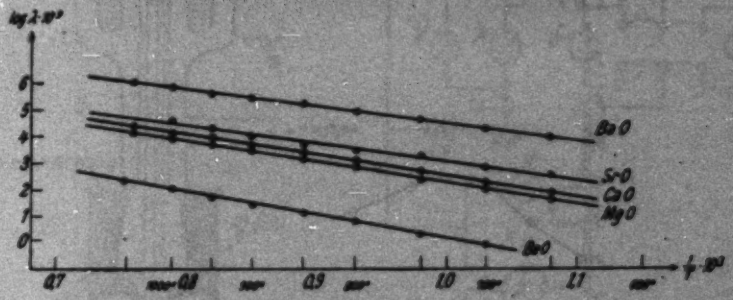
$$\log\lambda = y, \quad \log C' = b, \quad D \cdot \log e = a; \quad 1/T = x.$$

So erhält die Gleichung (4) die Form:

$$y = b - a \cdot x. \tag{5}$$

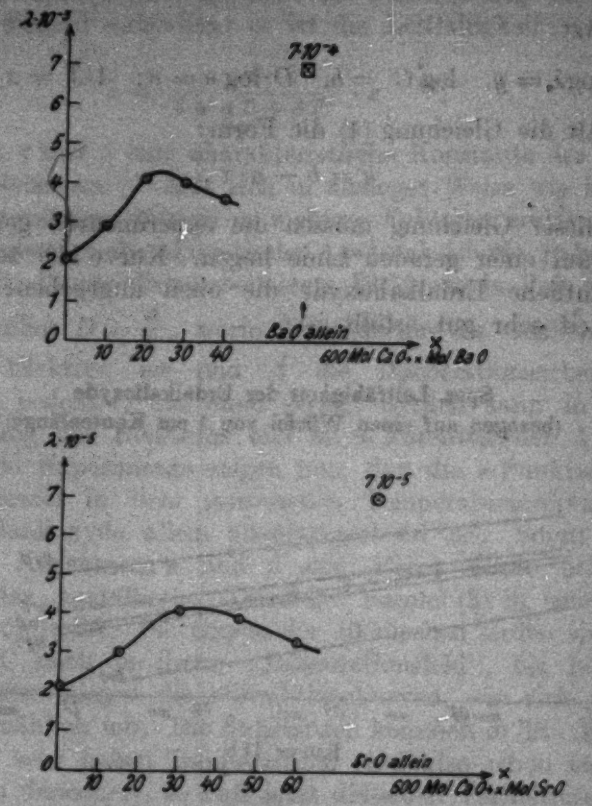
Nach dieser Gleichung müssen die experimentell gefundenen Werte auf einer geraden Linie liegen. Kurve IIb zeigt, daß für sämtliche Erdalkalioxyde die oben angegebene Gesetzmäßigkeit sehr gut erfüllt ist.

Spez. Leitfähigkeit der Erdalkalioxyde
(bezogen auf einen Würfel von 1 cm Kantenlänge)

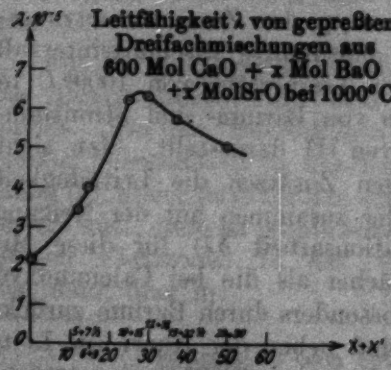


Kurve IIb.

Außer den reinen Oxyden wurden auch Mischungen untersucht; für sie ergeben sich ähnliche gleich gute Geradendarstellungen, welche den Zwischentyp der Zusammensetzungssubstanzen annehmen. Für ein bestimmtes Mischungsintervall sind die Leitfähigkeiten bei der Temperatur von 1000° C in Abhängigkeit von den Zusätzen von Barium- und Strontiumoxyd zu Calciumoxyd in Kurven III dargestellt. Man sieht hieraus, daß schon bei geringen Zusätzen die Leitfähigkeit stark ansteigt, ein Umstand, der zusammen mit der Neigung der Geraden (geringe Dissoziationsarbeit $\delta\lambda$) für diese Mischungen, die bedeutend schwächer als die bei Calciumoxyd ist, auf eine hohe Aktivierung besonders durch Barium zurückzuführen ist. Zum Vergleich sind neben der Kurve die Leitfähigkeitswerte von SrO und BaO bei 1000° C eingetragen,



Kurven IIIa, b.

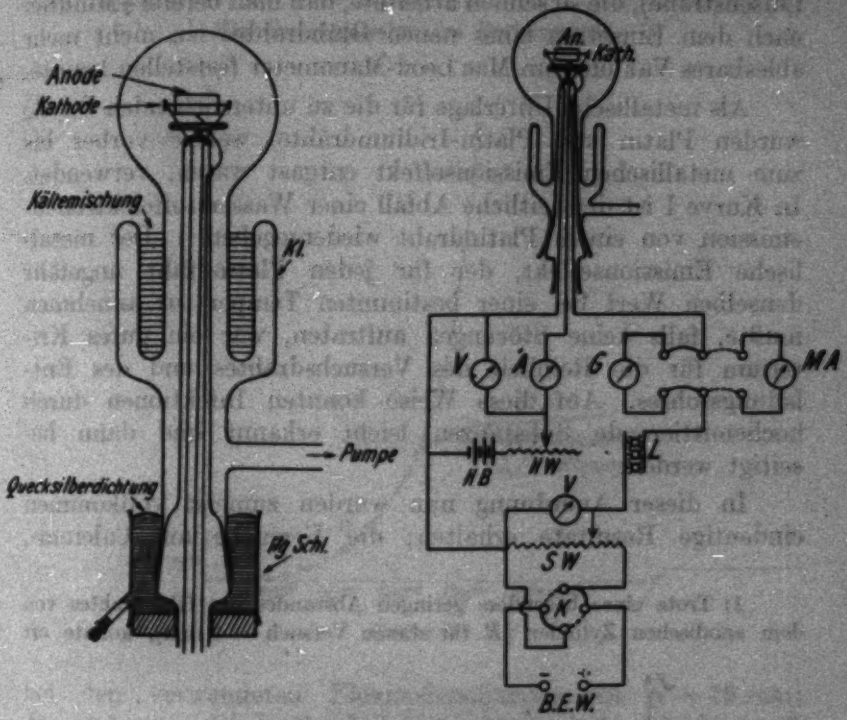


Kurve IIIc.

die allerdings noch bedeutend höher liegen wie die Kurvenpunkte bei der geringen Aktivierung. Das Maximum in den Kurven ist nicht ohne weiteres verständlich; allem Anschein nach ist es ähnlich zu erklären, wie die Maxima bei der Leitfähigkeit von verschieden prozentiger Schwefelsäure.

II. Elektronenemissionsuntersuchungen.

Es sollen nun die analogen Meßergebnisse für die Elektronenemission angegeben werden. Die Versuchsanordnung für die Emissionsuntersuchung ist in Fig. 2 angegeben. Die großen Schwierigkeiten, welche bei früheren derartigen Untersuchungen



Versuchsrohr und Schaltungsschema

Fig. 2.

auftraten, sind vor allem durch die eigenartige Konstruktion des Versuchsrohres vermieden worden. Dieser Glasapparat vereinigt zwei Vorteile, erstens kann der Entladungsraum zwischen den Elektroden mit Hilfe der als Dewargefäß[1]) an die Entladungskugel angeblasenen Kühlvorrichtung (*K*) von fremden, leicht sublimierbaren Substanzen freigehalten werden, und zweitens ist durch die Quecksilberschliffeinrichtung (*Hg Schl.*) eine schnelle Auswechselungsmöglichkeit der Elek-

1) Selbstverständlich wirkt das Dewargefäß nur bei Hochvakuum im Rohr als thermische Isolierung.

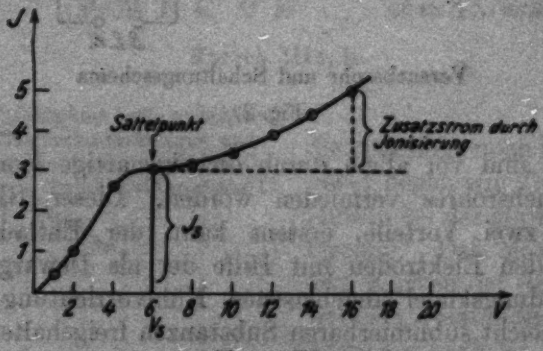
troden gegeben. — Die Elektrodenanordnung besteht aus dem Kathodengestell mit dem Glühdraht und der zylindrischen Tantalanode; für die Zuleitungen wurde Nickel verwendet. Das Hochvakuum wurde erzeugt durch eine Stufenstrahl-Quarz-Quecksilberpumpe (von der Firma Hanff & Buest, Berlin, Luisenstraße), die so schnell arbeitete, daß man bereits 4 Minuten nach dem Einsetzen eines neuen Glühdrahtes ein nicht mehr ablesbares Vakuum am Mac Leod-Manometer feststellen konnte.

Als metallische Unterlage für die zu untersuchenden Oxyde wurden Platin und Platin-Iridiumdrähte, welche vorher bis zum metallischen Emissionseffekt entgast waren, verwendet. In Kurve I ist der zeitliche Abfall einer Wasserstoffelektronenemission von einem Platindraht wiedergegeben.[1]) Der metallische Emissionseffekt, der für jeden Platindraht ungefähr denselben Wert bei einer bestimmten Temperatur annehmen mußte, falls keine Störungen auftraten, war ein gutes Kriterium für die Reinheit des Versuchsdrahtes und des Entladungsrohres. Auf diese Weise konnten Infektionen durch hochemittierende Substanzen leicht erkannt und dann beseitigt werden.

In dieser Anordnung nun wurden zumeist vollkommen eindeutige Resultate erhalten; die Versuche am Calcium-,

---

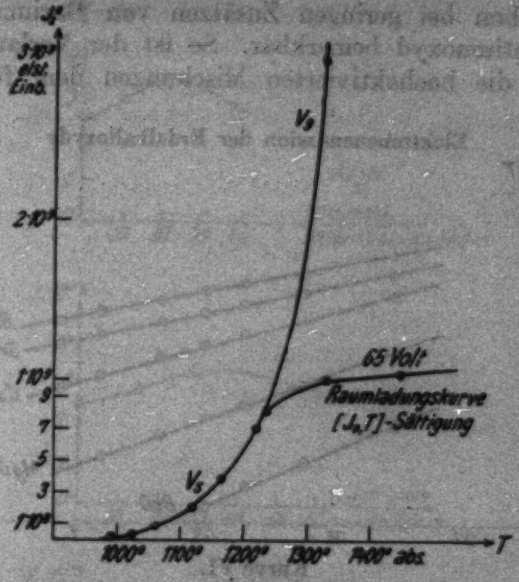
1) Trotz eines besonders geringen Abstandes des Glühdrahtes von dem anodischen Zylinder (R für diesen Versuch = 1 mm), konnte oft



Kurve IV.

nur eine Sättigungsandeutung erhalten werden und daraus die Werte für die Emission (J_s) entnommen werden (in der charakteristischen Kurve IV ist dies der Punkt e bei V_s = 6 Volt).

Strontium- und Bariumoxyd wurden in abgeschmolzenen technischen Röhren nochmals nachkontrolliert. Kurve V z. B. zeigt die Emission von Bariumoxyd; der Verlauf entspricht vollkommen der e-Funktionsformel von Richardson. Der umbiegende Kurvenzweig ist die Raumladungskurve für 65 Volt



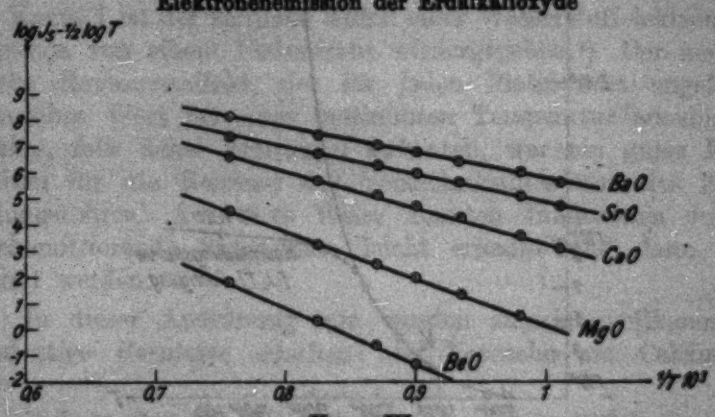
Kurve V.

bei den verwendeten Elektrodenabmessungen ($l = 16$ mm; $R = 3{,}5$ mm). Dieses Ergebnis stimmt gut mit der Gleichung (2) überein.

Die Temperaturemissionskurven für die anderen Oxyde sind dem Typus nach der Kurve V vollkommen ähnlich ausgefallen. Um die Meßresultate einfacher und übersichtlicher zu gestalten, soll ebenfalls die logarithmische Darstellung benutzt werden. Gleichung (1) geht somit über in $\log E = \log A + {}^1/_2 \log T - B/T \cdot \log e$; man setzt: $X = 1/T$; $Y = \log E - {}^1/_2 \log T$; $a' = \log A$ und $b' = B \cdot \log e$. Man erhält dann die lineare Gleichung: $Y = a' - b' \cdot X$. Die geraden Linien Nr. VI stellen die Emission der Erdalkalioxyde dar; aus dem Maß der Neigung der Geraden gegen die Abszissenachse ist der Wert von B bzw. von dem Austrittspotential $\delta\varphi$ und aus

dem Durchstoßungspunkt auf der Ordinatenachse für $1/T = 0$, $(T = \infty)$ der Wert für die Anzahl der in der Volumeneinheit verfügbaren Elektronen n, leicht berechenbar, da er nur mit konstanten Faktoren multipliziert erscheint.

Auch Mischungen der Erdalkalioxyde wurden in bezug auf Elektronenemission untersucht; es machte sich auch hier, genau so wie bei den Leitfähigkeitsbestimmungen, die hohe Aktivierung schon bei geringen Zusätzen von Bariumoxyd und auch Strontiumoxyd bemerkbar. So ist der Verlauf der Geraden für die hochaktivierten Mischungen dem für Barium



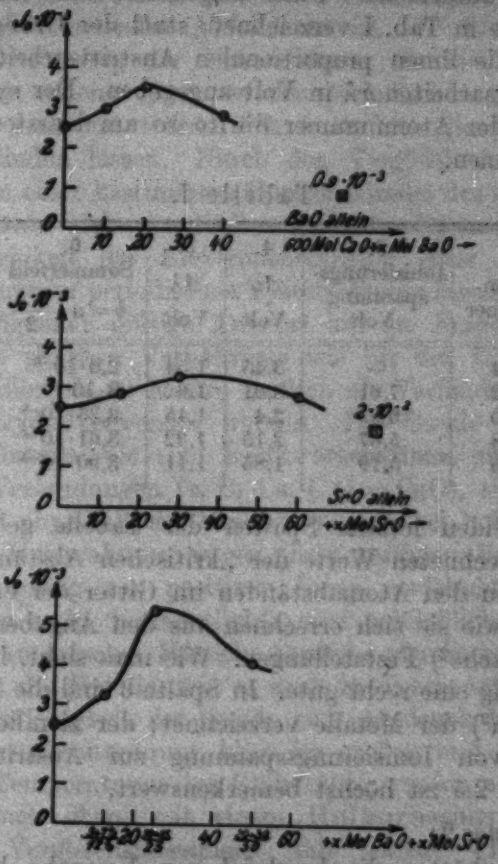
Kurve VI.

sehr ähnlich; sie liegen sehr hoch in ihren Anfangspunkten, verlaufen jedoch bedeutend flacher als die Gerade für Calciumoxyd. In den Kurven VII sind die Meßresultate für die gleichen Mischungen wie unten — in Abhängigkeit von geringen Beimengungen — angegeben. Der Verlauf dieser Kurven und noch verschiedener anderer, die auf ähnliche Art ermittelt wurden, deckt sich, wie man sieht, ziemlich gut mit dem für die Leitfähigkeit; (die Meßgenauigkeit war allerdings nicht groß, so daß der Verfasser auf diese Meßergebnisse keinen allzu hohen Wert legen möchte). Zum Vergleich sind auch hier die Emissionspunkte für die reinen Oxyde eingezeichnet.

Aus allen diesen Resultaten erkennt man deutlich, daß sich bei geeigneter Wahl der Substanzen wirklich ein proportionaler Zusammenhang zwischen Elektronenemission und Elektronenleitung finden läßt. — Das Kriterium für die Auswahl solcher

Substanzen ist dahin zu formulieren, daß es vor allem darauf ankommt, festzustellen, ob die Materialien Elektronenleiter sind und sich für das untersuchte Temperaturintervall in ihrem Dissoziationsfeld befinden; nur unter diesen Bedingungen

Stromdichten J_s von verschiedenen Zwei- und Dreifachmischungen von CaO, BaO und SrO bei 900° C



Kurven VIIa, b, c.

treten ja, wie oben ausgeführt, dieselben Bestimmungsfaktoren für Elektronenemission und Leitfähigkeit ins Spiel.

Es ist also durch den Ausfall der oben angeführten Experimente eine Antwort positiver Art auf Frage 1 gegeben worden. Diese Resultate sind eine starke Stütze für die Berechtigung der Anwendung von elektronentheoretischen Über-

legungen auf die Vorgänge bei der Elektronenemission: *die Emissionselektronen sind identisch mit den Leitungselektronen.*

Die obigen Experimente haben noch ein zweites wichtiges Resultat erbracht. Es hat sich ein monotoner Verlauf der Konstanten B (Elektronenemission) und D (Leitfähigkeit) für die verschiedenen Erdalkalioxyde mit der Atomnummer des Metalls herausgestellt. Diese Ergebnisse sind in übersichtlicher Weise in Tab. I verzeichnet; statt der Größen B und D sind hier die ihnen proportionalen Austrittsarbeiten $\delta\varphi$ bzw. Abtrennungsarbeiten $\delta\lambda$ in Volt angegeben. Der systematische Gang mit der Atomnummer dürfte so am klarsten zum Ausdruck kommen.

Tabelle I.

1. Element	2. Atomnummer	3. Ionisierungsspannung Volt	4. $\Delta\varphi$ Volt	5. $\Delta\lambda$ Volt	6. Sommerfeld $b = a \cdot \frac{\sqrt{2}}{2}$	7. Schottky krit. Abstand x_0 in cm
Be	4	—	3,45	1,54	$2{,}6 \cdot 10^{-8}$	$2{,}1 \cdot 10^{-8}$
Mg	12	7,61	3,01	1,6	$3 \cdot 10^{-8}$	$2{,}4 \cdot 10^{-8}$
Ca	20	6,09	2,4	1,45	$3{,}35 \cdot 10^{-8}$	$3{,}0 \cdot 10^{-8}$
Sr	38	5,67	2,15	1,32	$3{,}61 \cdot 10^{-8}$	$3{,}38 \cdot 10^{-8}$
Ba	56	5,19	1,85	1,11	$3{,}90 \cdot 10^{-8}$	$3{,}97 \cdot 10^{-8}$

Die beiden letzten Spalten der Tabelle geben die aus den $\delta\varphi$ errechneten Werte der „kritischen Abstände" x_0[1]) im Vergleich zu den Atomabständen im Gitter der emittierenden Substanz, wie sie sich errechnen aus den Angaben über röntgenographische[2]) Feststellungen. Wie man sieht, ist die Übereinstimmung eine recht gute. In Spalte 3 sind die Ionisierungsspannungen[3]) der Metalle verzeichnet; der ziemlich konstante Quotient von Ionisierungsspannung zur Austrittsarbeit im Werte von 2,5 ist höchst bemerkenswert.

Zu Frage 2:

Damit hätten die beschriebenen Versuche bereits einen Teil der Antwort auf Frage 2 vorweggenommen. Die Kon-

1) Der Zusammenhang der Werte X_0 und der Atomabstände ist durch eine Arbeit von W. Schottky, Ztschr. f. Phys. 14. S. 63. 1923 festgestellt worden; wegen der Verknüpfungsgleichungen vgl. diese Arbeit.

2) A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 2. Aufl. S. 655. 1923.

3) J. Frank, Phys. Ztschr. 22. S. 413. 1921.

stante B bzw. $\delta\varphi$ ist nämlich allein ausschlaggebend für die Emission, da sich für die Konstante A ziemlich derselbe Wert in der Größenordnung von 10^{16} elst. Einh., wie man durch die Extrapolation der geraden Linien z. B. für sämtliche Erdalkalioxyde findet, ergibt.[1]) Damit ist festgestellt, daß *die Emission von Elektronen in der zweiten Spalte des periodischen Systems eine recht einfache monotone Funktion der Atomnummer des in Frage kommenden Metallatoms ist.*

Die Fortführung der Untersuchung für die Elektronenemission der anderen Gruppen des periodischen Systems lag sehr nahe; vielleicht würde sich auch hier dieselbe Gesetzmäßigkeit finden lassen. Durch den Vergleich der Emission für Atome in einer bestimmten Horizontalreihe des periodischen Systems würde sich eventuell sogar ein allgemeines Gesetz der Abhängigkeit der Elektronenemission eines Atoms von seiner Stellung im periodischen System finden lassen und damit sich eine allgemein gültige Antwort auf die Frage 2 ergeben.

Um die gleichen Verhältnisse wie bei der Untersuchung der Erdalkalioxyde zu haben, mußten als Verbindungen ebenfalls die Oxyde verwendet werden. Die Oxyde haben verschiedene Vorteile: sie sind leicht beschaffbar, sind einfache chemische Verbindungen (z. B. $Ca + O = CaO$), sie sind sehr geeignet für physikalische Untersuchungen bei hohen Temperaturen im Hochvakuum wegen ihrer geringen Verdampfung (die Verdampfung von positiven Ionen verfälscht die Elektronenströme recht beträchtlich!), und schließlich haben die Oxyde in mannigfacher Hinsicht ähnliche physikalische Eigenschaften wie die Metalle, wie es auch in dieser Arbeit bei der Elektronenleitfähigkeit der Oxyde zum Ausdruck kam.

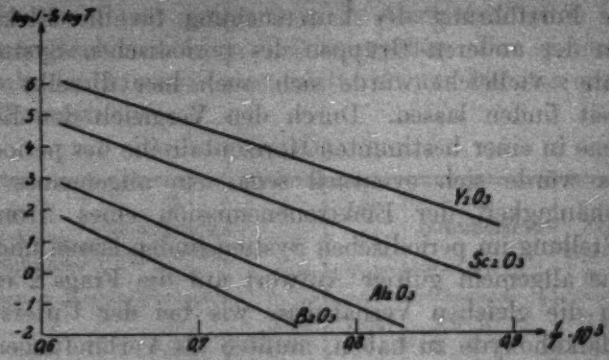
Die Versuchsanordnung blieb im großen und ganzen dieselbe. Die Temperaturen der Glühdrähte wurden zum größten Teil, wie auch oben, mit einem Holbornschen Pyrometer bestimmt; Vergleichsmessungen mit einem Platin-Platin-Rhodium-Thermoelement und Widerstandstemperaturbestimmungen mit Hilfe von Fixpunkten wurden ebenfalls ausgeführt.

---

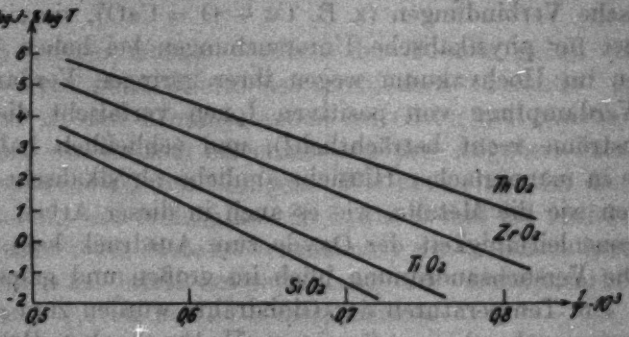
1) Unter Benutzung der sich jetzt allgemein durchsetzenden Gleichung $J_s' = A \cdot T^2 \cdot e^{-B/T}$ (v. Laue, Richardson, Dushman), die ihrer Ableitung nach den Faktor A als universelle Konstante (für einfache Substanzen) erkennt, erhält man für die untersuchten Oxyde wirklich konstante Werte A.

Die Ergebnisse waren bei mehreren Kontrollmessungen, welche des öfteren sogar in 2 Versuchsröhren nebeneinander ausgeführt wurden, fast immer in hinreichender Übereinstimmung, d. h. sie lagen in derselben Größenordnung. Nur dann, wenn hoch emittierende Oxyde oder auch andere flüchtige Materialien das Versuchsrohr infiziert hatten, waren die Werte

Elektronenemission der Oxyde der III. Gruppe



Elektronenemission der Oxyde der IV. Gruppe



Kurven VIIIa u. b.

vollständig verfälscht. Zumeist zeigte sich dies schon bei der Entgasung der Platindrähte, welche als Unterlagen benutzt werden sollten, durch eine hohe Aktivierung, welche nur schwer zum Verschwinden zu bringen war. Es mußten, um möglichst saubere Versuchsbedingungen zu schaffen, bei der Schwierigkeit der Messungen noch mehrere andere Vorkehrungen getroffen werden, auf die im einzelnen nicht eingegangen werden

kann. Die Elektronenemissionsströme für die Oxyde der dritten und vierten Spalte waren bedeutend niedriger und deshalb auch schwieriger zu untersuchen als die der Erdalkalioxyde. Die Ergebnisse sind in der einfachen linearen Form durch die Kurven VIIIa und VIIIb angegeben. In Tab. IIa und IIb finden sich die aus der Neigung der geraden Linien

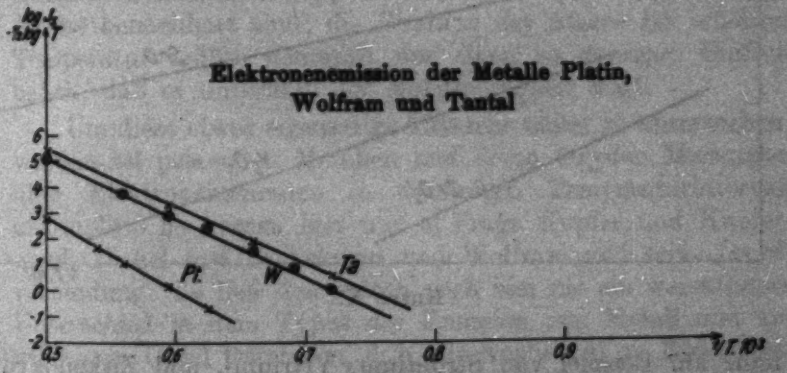
Tabelle IIa.

Element	Ordnungszahl	$\Delta\varphi$
B	5	4,15 Volt
Al	13	3,95 „
Sc	21	3,6 „
Y	39	3,1 „

Tabelle IIb.

Element	Ordnungszahl	$\Delta\varphi$
Si	14	4,8 Volt
Ti	22	4,0 „
Zr	40	3,6 „
Th	90	3,15 „

errechneten Werte der $\delta\varphi$. Die Konstante A fällt auch hier für alle Materialien fast in derselben Größenordnung von 10^{16} aus. Wie man sieht, ist auch bei den Oxyden der III. und IV. Gruppe ein systematischer Gang der Emission mit der Atomnummer vorhanden; die Ausbeute an Elektronen hat jedoch im Vergleich zu den Erdalkalioxyden bedeutend nachgelassen, was durch das Einsetzen der geraden Linien erst bei höheren Temperaturen deutlich zu erkennen ist.



Kurve IX.

Außer diesen Oxyden wurden nun noch die schwer schmelzbaren Metalle Wolfram, Tantal und Platin, welche schon des öfteren von vielen Forschern untersucht worden sind, nochmals auf Elektronenemission hin durchgemessen. Die Ergebnisse

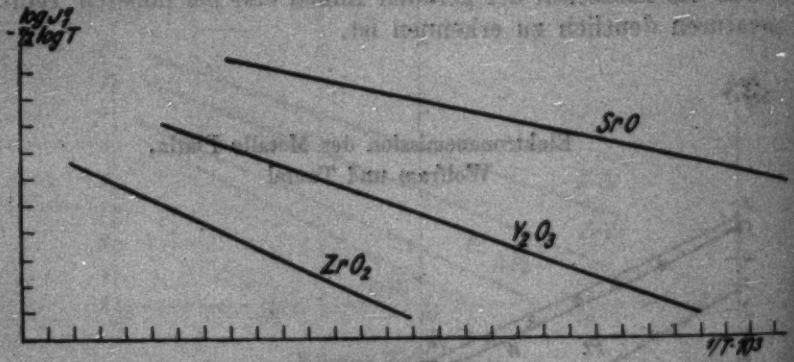
dieser Messungen sind in den Kurven IX und in Tab. III verzeichnet. Mit fortschreitender Anzahl von Valenzelektronen steigt, wie man sieht, die Austrittsarbeit; die Konstante A dürfte auch für diese Metalle ziemlich denselben Wert (dieselbe Größenordnung)[1]) wie oben haben.

Tabelle III.

Element	Ordnungszahl	$\Delta\varphi$
Ta	73	4,2 Volt
W	74	4,5 „
Pt	78	6,0

Aus dem stetigen Übergang der Werte $\delta\varphi$ von den untersuchten Oxyden zu den reinen Metallen der höheren Atomgruppe ersieht man, daß prinzipiell kein Unterschied in der Emission eines Oxydes und eines Metalls bestehen kann.

Um den systematischen Gang für eine Horizontalreihe des periodischen Systems deutlich hervortreten zu lassen, sind in Kurven X die Geraden für die Oxyde einer Horizontal-



Kurve X.

reihe am Beispiel von Strontium, Yttrium-, und Zirkonoxyd einzeln wiedergegeben; man sieht, daß die Neigung der Geraden von Spalte zu Spalte, also mit fortschreitender Anzahl von Valenzelektronen, auch hier mehr und mehr zunimmt.

1) Die Meßgenauigkeit läßt leider noch keinen Schluß auf den Faktor der Größenordnung für A zu.

Es ist somit an vielen Materialien durch eindeutige Experimente nachgewiesen worden, daß die *Elektronenemission eine höchst einfache Funktion der Atomnummer* (Z = Kernladungszahl) und *der Anzahl der Valenzelektronen* (N) *des emittierenden Metallatoms* ist. Diese Abhängigkeit wird in befriedigender Weise durch die rein empirische Gleichung: $\delta\varphi = c \cdot \frac{N^a}{Z^b} + c'$ ausgedrückt; hierin haben die Konstante folgende Werte: $a = 3/2$, $b = 1/2$, $c = 7/4$ und $c' = 1$. Die Gleichung $\delta\varphi = 7/4 \cdot \frac{N^{3/2}}{Z^{1/2}} + 1$ gibt nicht nur den Verlauf der Werte von $\delta\varphi$ (vgl. Tab. I—III), sondern auch die Absolutwerte recht gut wieder. [Für $Z^{1/2}$ kann man auch, um die Periodizität (Vervollständigung der Elektronen-Achterringe) zum Ausdruck zu bringen, die Periodenzahl (P) setzen.]

Aus dieser Erkenntnis wird nun auch klar, weshalb die Emission des Oxydes nicht so verschieden von der des betr. Metalls sein kann; der Sauerstoff wird nämlich bei seiner starken Elektronegativität (niedrige Atomnummer und hohe Anzahl von Valenzelektronen) bei den in Frage kommenden Temperaturen noch nicht merklich zu der Emission beitragen. Immerhin erscheint es dennoch nicht gerade einleuchtend, daß ein Atom trotz Anlagerung eines fremden Atoms genau so Elektronen emittieren soll, wie ein Atom, dem nur gleichartige Atome benachbart sind; die Bindung der Atome bei erhöhter Temperatur müßte demnach nur einen so geringen Einfluß haben, daß er unterhalb der Meßgenauigkeit liegt.

Um diese etwas eigenartige Tatsache näher zu untersuchen, wurden an passenden Metallen und deren Oxyden Messungen über Elektronenemission in demselben Temperaturintervall angestellt. Es kamen hier nur in Frage Kupfer und Kupferoxyd, Nickel und Nickeloxyd und Wolfram und seine Oxydverbindung. Es ließ sich jedoch auch hier nie ein wesentlicher Unterschied in dem Typus der Emission von Metall und zugehörigem Oxyd feststellen, d. h. die Ausbeuten an Elektronen waren bei gleichen Temperaturen fast dieselben. (Gleiche Werte für die Austrittsarbeit!)

Zur Frage 3:

Nachdem so durch diese Ergebnisse eine klare Antwort auf die Frage 2 gegeben worden ist, gehen wir über zur Frage 3,

nach dem Einfluß der Verbindung auf die Emission, wie sie durch die letzten Beispiele schon in Erscheinung tritt. Die letztangeführten Experimente sind insofern nicht ganz einwandfrei, als man nicht kontrollieren konnte, ob sich die Oxyde nicht sofort beim Glühen im Hochvakuum zu Metallen reduziert hatten. So ließ sich nur im Umweg an anderen Verbindungen nach einer Antwort auf Frage 3 suchen.

Es wurden zu diesem Zweck Versuche über die Ausbeute von Elektronen an anderen einfachen, schwer zersetzbaren Verbindungen, wie z. B. Carbiden, Siliciden, Sulfiden, Fluoriden und Hydriden vorgenommen.[1]) Gerade die Sulfide haben sich in bezug auf Leitfähigkeit genau so wie die Oxyde, ähnlich wie die Metalle verhalten. Die Untersuchungen an diesen Verbindungen waren etwas schwieriger als bei den Oxyden, da sie zum Teil leicht durch äußere Einflüsse in andere Verbindungen übergehen; so verwandeln sich z. B. Carbide und Hydride durch die Wirkung von Wasser sogar in Oxyde. Es wurde deshalb zur Aufbringung dieser Substanzen auf die Platindrähte als Lösungsmittel eine vollkommen von Wasser freie Mischung von Paraffin und Petroläther verwendet. Die Messungen verliefen in derselben Weise wie oben. Als Ergebnis hat sich nun in überraschender Weise dennoch gezeigt, daß die Elektronenemission der Carbide, Silicide, Fluoride und Sulfide fast dieselbe ist, wie die der Oxyde eines bestimmten Metalls. Die einzige Ausnahme machten nur die Hydride; so sendet z. B. das Hydrid vom Calcium (CaH_2) fast dieselbe Menge von Elektronen bei ein und derselben Temperatur aus wie das Bariumoxyd.

Gerade diese Ausnahmestellung der Hydride, bei denen also anzunehmen ist, daß nicht nur das Ca-Atom, sondern, wie wir aus den Resultaten über die Emission von Wasserstoff aus Platindrähten wissen, auch das H-Atom, bei der in Frage kommenden Temperatur emittieren kann, läßt im Zusammenhang mit den obigen Annahmen das allgemeine Gesetz für die Elektronenemssion einer Verbindung erkennen.

Man kann dies ungefähr so formulieren:

Elektronenemission einer Verbindung = Emission der Einzel-

1) Einige der teilweise noch unbekannten seltenen Verbindungen sind dem Verfasser in freundlicher Weise von Herrn Prof. Stock vom Kaiser Wilhelm-Institut zur Verfügung gestellt worden.

teile + Störungsglied (welches trotz der chemischen Bindungskräfte scheinbar zu vernachlässigen ist).

In dieser Gleichung ist eine Antwort auf Frage 3 enthalten. Bei der Schwierigkeit der Messungen ist dies Ergebnis vorläufig nur als ein rein qualitatives anzusehen.

Immerhin dürften alle die angeführten Ergebnisse dieser Arbeit so viel bezwecken, daß wenigstens ein Teil der höchst komplizierten Vorgänge der thermischen Emission eine Erklärung gefunden hat, wenn auch die Erklärungsmöglichkeiten neue schwierige Fragen aufgeworfen haben.

Zum Schlusse möchte der Verfasser es nicht unterlassen, den Herren Dr. Michel und Dr. Lange für ihre freundliche Mithilfe bei einigen Arbeiten den verbindlichsten Dank auszusprechen.

Berlin, Physikalisches Institut der Universität,
im Mai 1924.

(Eingegangen 13. August 1924.)

4. Zur Theorie der Beugung an schwarzen Schirmen. (Erwiderung auf die Bemerkungen von E. Maey und A. Rubinowicz); von Friedrich Kottler.

In der letzten Zeit sind einige Veröffentlichungen erschienen, welche sich mit der im Titel genannten Arbeit[1]) befassen, auf welche ich hier zusammenfassend zurückkommen will.

I.

Ich behandle zunächst die Bemerkungen des Herrn E. Maey.[2])

1. *Historische Bemerkungen.* Ich hatte in A S. 455 angegeben, daß das Leuchten der Kante des beugenden Schirms als feine Lichtlinie weit in den Schatten hinaus zuerst von W. Wien beobachtet worden sei; ich hatte mich bei dieser Angabe an die einleitenden Worte der Abhandlung des Hrn. Maey[3]) gehalten: „Den Anlaß zu der vorliegenden Arbeit gab eine Beugungserscheinung, die von W. Wien beschrieben ist, und die, wie er sagt, sich aus der bisherigen Beugungstheorie nicht erklären läßt." Auf Grund seiner späteren historischen Untersuchungen, die mir nicht bekannt waren,

1) F. Kottler, Zur Theorie der Beugung an schwarzen Schirmen. Ann. d. Phys. 70. S. 405. 1923. Zu dieser Arbeit gehört als II. Teil: Elektromagnetische Theorie der Beugung an schwarzen Schirmen, Ann. d. Phys. 71. S. 457. 1923, in welcher sich viele Entwicklungen finden, die in dem ersten Teil nur kurz angedeutet wurden, worauf ich hier ausdrücklich aufmerksam mache. Zitiert werden im folgenden beide Teile als A bzw. B.

2) E. Maey, Bemerkungen zu der Abhandlung von Friedrich Kottler: „Zur Theorie der Beugung an schwarzen Schirmen", Ann. d. Phys. 73. S. 16. 1924.

3) E. Maey, Über die Beugung des Lichts an einem geraden, scharfen Schirmrande. Ann. d. Phys. 49. S. 69. 1893.

findet Hr. Maey, daß die genannte Erscheinung schon von Grimaldi und Newton gekannt war.

Zu den übrigen historischen Bemerkungen Hrn. Maeys sei mir, obwohl sie keinen direkten Bezug zu meiner Arbeit haben, gestattet hinzuzufügen, daß Herr Maey in seiner Abhandlung[1]) tatsächlich schon vor Sommerfeld den *einen* der Mängel der Kirchhoffschen Ableitung des bekannten Beugungsintegrals gekennzeichnet hat, nämlich die Unstetigkeit des Integranden am Schirmrand, bei welchem nach Kirchhoff ein plötzlicher Übergang der Randwerte von vollem Licht zu Schatten stattfindet. Außerdem hat Sommerfeld bekanntlich noch die Überbestimmtheit des Randwertproblems, als welches Kirchhoff seine Lösung formulierte, hervorgehoben, wenn die Randwerte der Funktion und ihre normalen Derivierten gleichzeitig vorgegeben sein sollen.

Wenn ferner Herr Maey meint, daß die exaktere (wohl = Sommerfeldsche) mathematische Behandlung sich auf den besonders einfachen Fall des senkrechten Einfalls beschränken mußte, so übersieht er z. B. die Arbeit von C. W. Oseen in Ark. för Mat., Fys. u. Astr. 7. 1912, wo der allgemeine Fall beim Sommerfeldschen Diffraktionsproblem behandelt ist.

2. *Kritik der Kirchhoffschen Auswertungsmethode.* Ich hatte in A S. 454 die gewöhnliche Behandlung des Kirchhoffschen Flächenintegrals als eine ziemlich wilde Annäherung (von Hrn. M. gerügt) bezeichnet, wobei ich allerdings (vgl. die Fußnote a. a. O.) mehr die Lehrbücher der Optik als Hrn. M.'s Abhandlung im Auge hatte, in welch letzterer eine verbesserte Form der Kirchhoffschen Auswertung gegeben wird.

Zur genauen Beleuchtung des *mathematischen* Wertes dieser Auswertungsmethode, die nach Vergleichung mit meinen Resultaten weiter unten sub 3. erfolgen wird, ist es notwendig, ohne in Details einzugehen, die Grundzüge dieser Auswertung klarzulegen, wobei gleich die verbesserte Form des Hrn. M. miteinbezogen werde.

Kirchhoff geht aus von einem mathematischen Hilfssatz, welcher sich auf einen nach Grenzübergang in einem bestimmten Intervalle zwischen endlichen Schranken unendlich oft oszillierenden Integranden bezieht und das Ver-

1) Vgl. Anm. 3 auf vorhergehender Seite.

schwinden des betreffenden Integrals behauptet. Der erwähnte Grenzübergang bezieht sich auf die (Kreis)frequenz der Oszillationen bzw. auf die Größe $k = 2\pi/\lambda$, welche mit abnehmender Wellenlänge λ gegen ∞ geht, welcher Grenzwert dem Standpunkt der geometrischen Optik ($\lambda = 0$, keine Beugung) entspricht. Für die Begründung derselben dient ja bei Kirchhoff in erster Linie der erwähnte Satz. Wenn er ihn in weiterer Folge auch auf die Wellenoptik anwendet, so findet dies seine Rechtfertigung in der praktischen Kleinheit von λ, *schließt aber eine eventuelle Anwendung der Kirchhoffschen Auswertung auf Probleme mit größerer als optischer Wellenlänge vorweg aus.* Es handelt sich dabei natürlich um sehr großes und noch nicht unendliches k. Die Beugungseffekte rühren dann im wesentlichen von denjenigen Punkten des Integrationsbereichs her, in welchem der obige Hilfssatz eine Ausnahme erleidet, indem in ihnen die Oszillationen nicht mehr zwischen endlichen Schranken erfolgen. Dies findet hauptsächlich statt in denjenigen Punkten des *Randes* eines beugenden Schirms, in welchem die Summe der Entfernungen zum Lichtpunkt bzw. Aufpunkt ein Minimum erreicht. Auf diese „Minimumpunkte" beschränkt Kirchhoff die Auswertung seines Integrals. Man kann mit Hrn. M. a. a. O. S. 89 dies als eine Art Prinzip des Minimums des Lichtwegs bezeichnen, welches demnach nicht nur für die geometrische Optik, sondern auch für diese der geometrischen Optik angenäherte Beugungstheorie Kirchhoffs Geltung hat. Es handelt sich dabei selbstverständlich um geknickte Lichtwege, welche mittels „Inflexion" (Th. Young) am Schirmrande vom Licht- zum Aufpunkt führen.

In der Umgebung dieser „Minimumpunkte" wird je eine Taylorsche Entwicklung des Integranden vorgenommen, welche sich auf die nächste Umgebung der Schirmfläche bezieht. Hierbei werden außerhalb der trigonometrischen Funktionen, die im Integranden enthalten sind und mit der Frequenz k/c oszillieren, nur die Glieder nullter Ordnung, innerhalb dieser Funktionen auch noch die Glieder zweiter Ordnung (wegen des großen Faktors k) berücksichtigt.

Innerhalb dieser trigonometrischen Funktionen bringt Kirchhoff noch eine dritte Vernachlässigung an, indem er sich auf einen zur Schirmebene nahezu senkrechten Einfall

und Weggang beschränkt; dagegen hat Herr M. den allgemeineren Fall, woher auch die Übereinstimmung seiner bzw. die Nichtübereinstimmung der Kirchhoffschen Formel mit meiner Formel (10⁺) in A S. 453 herrührt.

Zur Prüfung, wieweit diese Übereinstimmung geht, setze ich das Resultat von Hrrn. M. hierher (a. a. O. S. 85 ff.):

Wenn

$$\varphi = \frac{1}{r_1} \cos 2\pi \left(\frac{r_1}{\lambda} - \frac{t}{T} \right)$$

die vom Lichtpunkt 1 herrührende Kugelwelle ist, so erreicht einen im geometrischen Schatten der Halbebene $z = 0$, $x < 0$ befindlichen Lichtpunkt 0 eine Lichterregung

$$\varphi_0 = \left(\frac{x_0}{\varrho_0} - \frac{x_1}{\varrho_1} \right) \frac{1}{\varrho_1 \varrho_0} \cdot \frac{1}{4\sqrt{2\pi B_{22}}} \left\{ (\cos\vartheta + \sin\vartheta) \int_{\xi_1}^{\infty} \cos(\xi^2 - \xi_1^2)\, d\xi + (\cos\vartheta - \sin\vartheta) \int_{\xi_1}^{\infty} \sin(\xi^2 - \xi_1^2)\, d\xi \right\}.$$

Hierin bedeuten: x_1, y_1, z_1 die Koordinaten des Lichtpunkts 1 ($z_1 < 0$), x_0, y_0, z_0 die Koordinaten des Aufpunkts 0 ($z_0 > 0$), $\varrho_1 = \sqrt{x_1^2 + y_1^2 + z_1^2}$, $\varrho_0 = \sqrt{x_0^2 + y_0^2 + z_0^2}$, wobei als Ursprung der Koordinaten der oben erwähnte „Minimumpunkt" der Kante $z = x = 0$ des beugenden Schirms dient. Ferner ist

$$\vartheta = 2\pi \left(\frac{\varrho_1 + \varrho_0}{\lambda} - \frac{t}{T} \right), \quad \xi_1 \sqrt{B_{33}} = \sqrt{\frac{2\pi}{\lambda}}\, b_{13} \sqrt{b_{22}}$$

und

$$2b_{22} = \frac{1}{\varrho_1} \left(1 - \frac{y_1^2}{\varrho_1^2} \right) + \frac{1}{\varrho_0} \left(1 - \frac{y_0^2}{\varrho_0^2} \right),$$

$$2b_{13} = -\frac{x_1}{\varrho_1} - \frac{x_0}{\varrho_0},$$

$$4B_{33} = \frac{x_1^2}{\varrho_1^4} + \frac{x_0^2}{\varrho_0^4} + \frac{x_1^2}{\varrho_1^3 \varrho_0} + \frac{x_0^2}{\varrho_0^3 \varrho_1} + \frac{(x_0 y_1 - x_1 y_0)^2}{\varrho_1^3 \varrho_0^3}.$$

Für die Integrale gibt M. die semikonvergenten Entwicklungen:

$$\int_{\xi_1}^{\infty} d\xi \cos(\xi^2 - \xi_1^2) = \frac{1}{2^2 \xi_1^3} - \frac{1 \cdot 3 \cdot 5}{2^4 \xi_1^7} + \cdots$$

$$\int_{\xi_1}^{\infty} d\xi \sin(\xi^2 - \xi_1^2) = \frac{1}{2\xi_1} - \frac{1 \cdot 3}{2^3 \xi_1^5} + \cdots$$

und die konvergenten Entwicklungen:

$$\int_{\xi_1}^{\infty} d\xi \cos(\xi^2 - \xi_1^2) = \frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{2}}(\cos\xi_1^2 + \sin\xi_1^2) - \xi_1 + \frac{\xi_1^5 2^2}{1\cdot 3\cdot 5} - \cdots$$

$$\int_{\xi_1}^{\infty} d\xi \sin(\xi^2 - \xi_1^2) = \frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{2}}(\cos\xi_1^2 - \sin\xi_1^2) + \frac{\xi_1^3\cdot 2}{1\cdot 3} - \frac{\xi_1^7\cdot 2^3}{1\cdot 3\cdot 5\cdot 7} + \cdots$$

letztere in der Nähe der Grenze des geometrischen Schattens ($b_{13} = 0$), also für kleines ξ_1 zu benutzen.

Maey gibt von diesen Formeln eine Anwendung auf den praktisch allein wichtigen Fall parallel einfallenden Lichts, wozu er noch die Beschränkung zur Schirmebene senkrechten Einfalls hinzunimmt, also $\varrho_1 \to \infty$, $y_1 = x_1 = 0$, $z_1 \to -\infty$. Wegen der „Minimum"eigenschaft des in der Schirmkante (y-Achse) gelegenen Ursprungs ist

$$\frac{y_1}{\varrho_1} + \frac{y_0}{\varrho_0} = 0,$$

daher jetzt auch $y_0 = 0$. Es wird

$$\xi_1 = -\frac{x_0}{4z_0}\sqrt{\frac{\pi\varrho_0}{\lambda}}.$$

Die semikonvergente Entwicklung kann angewendet werden für große ξ_1 also außerhalb der Schattengrenze $x_0 = 0$ *und* wenn die Entfernung ϱ_0 des Aufpunkts 0 von der Schirmkante groß gegen die Wellenlänge ist. Es folgt bei Beschränkung auf das größte Glied ($\sim \xi_1^{-1}$):

$$(1)\quad \lim_{\varrho_1 \to \infty} \varrho_1 \varphi_0 \to -\frac{1 + \frac{z_0}{\varrho_0}}{\frac{x_0}{\varrho_0}} \frac{1}{4\pi}\sqrt{\frac{\lambda}{\varrho_0}} \cos\frac{2\pi}{\lambda}\left(\varrho_1 + \varrho_0 + \frac{\lambda}{8} - ct\right).$$

Bei Einführung des Beugungswinkels δ (> 0 im geometrischen Schatten $x < 0$):

$$x_0 = -\varrho_0 \sin\delta \qquad z_0 = \varrho_0 \cos\delta$$

ist einzusetzen

$$-\frac{1 + \frac{z_0}{\varrho_0}}{\frac{x_0}{\varrho_0}} = \operatorname{cotg}\frac{\delta}{2},$$

wodurch die Maeysche Formel mit der meinigen völlig identisch wird, wie sub 8 gezeigt wird.

In der Nähe der Schattengrenze $x_0 = 0$ *oder* für Entfernungen ϱ_0, die nicht groß sind gegen die Wellenlänge λ, kurz also für kleines ξ_1 hätten wir dagegen nach Hrn. M. (der selber diese Formel nicht angibt) bei Beschränkung auf die kleinsten Glieder ($\sim \xi_1^0$ und ξ_1^1):

$$(2)\quad \left\{ \lim_{\varrho_1 \to \infty} \varrho_1 \varphi_0 \to \frac{1 + \frac{x_0}{\varrho_0}}{\frac{x_0}{\varrho_0}} \frac{1}{2\sqrt{2}} \left[\left(\frac{1}{\sqrt{2}} + \frac{x_0}{4 z_0} \sqrt{\frac{\varrho_0}{\lambda}} \right) \right. \right.$$
$$\left. \left. \cdot \cos \frac{2\pi}{\lambda} (\varrho_1 + \varrho_0 - c t) + \frac{x_0}{4 z_0} \sqrt{\frac{\varrho_0}{\lambda}} \sin \frac{2\pi}{\lambda} (\varrho_1 + \varrho_0 - c t) \right], \right.$$

eine Formel, welche in der Schattengrenze $x_0 = 0$, $z_0 = \varrho_0$ den Grenzwert

$$\frac{1}{2} \cos \frac{2\pi}{\lambda} (\varrho_1 + \varrho_0 - c t)$$

liefert. Von diesem Grenzwert (den übrigens schon Fresnel hat) abgesehen stimmt die Maeysche Formel mit der entsprechenden meinigen *nicht* überein, wie sub 8 gezeigt wird.

Welches ist nun der Grund dieser teilweisen Übereinstimmung bzw. Nichtübereinstimmung?

8. *Vergleich mit meinen Entwicklungen.* Folgendes diene zur Beantwortung dieser Frage und zugleich zur Beantwortung der Bemerkung des Hrn. Maey a. a. O. S. 19: „Die vollständige Übereinstimmung der von Kottler gegebenen Näherungsformel mit der meinigen scheint mir aber auch noch den Erfolg zu haben, daß dadurch auch meine allgemeinere Formel für gebeugte Wellen bei schiefem Einfall eine erfreuliche Stütze erfährt. Dies dürfte deswegen von besonderem Werte sein, als jene eine anschauliche Vorstellung der Wellen des gebeugten Lichts vermittelt, die ich in der Darstellung bei Kottler noch vermisse; denn bei der Auswertung des Randintegrals beschränkt er sich wieder auf paralleles Licht und senkrechten Einfall."

Die hier genannte Beschränkung erfolgte mit Rücksicht auf die alleinige praktische Bedeutung des parallelen Lichts. Da aber Herr M. den allgemeinen Fall vermißt und die Auswertung desselben für unsere Frage nach der Bedeutung der Kirchhoffschen Methode sehr instruktiv sein wird, sei dieser hier nachgetragen:

Wir gehen aus von der Formel (7) in A. für die Beugungswelle (gültig sowohl im Schatten als im Licht) bei beliebiger Gestalt des Schirms:

$$4\pi u^B = \oint \left(\frac{d\mathfrak{s}_Q \cdot [\mathfrak{r}_{PQ}\, \mathfrak{r}_{LQ}]}{r_{PQ}\, r_{LQ}} \right) \cdot \frac{1}{r_{PQ}\, r_{LQ} + (\mathfrak{r}_{PQ}\, \mathfrak{r}_{LQ})}\, e^{-ik(r_{PQ} + r_{LQ})}$$

das Integral zu erstrecken längs des Schirmrands. Unter $\mathfrak{r}_{PQ}$ bzw. $\mathfrak{r}_{LQ}$ ist zu verstehen der Radiusvektor vom Aufpunkt P bzw. Lichtpunkt L nach dem Randpunkt Q (mit dem Randelement $d\mathfrak{s}_Q$). Zwecks Anwendung auf eine Halbebene $y = 0$, $x > 0$, führe man Zylinderkoordinaten z (längs der Schirmkante), ϱ, φ Radiusvektor und Argument in der $y = x$-Ebene senkrecht zur Schirmkante (Ursprung irgendwo in derselben) ein, also z. B. für den Aufpunkt P: $x_P = \varrho_P \cos\varphi_P$, $y_P = \varrho_P \sin\varphi_P$, z_P oder für den Randpunkt Q: $x_Q = y_Q = 0$, z_Q. Man hat daher

$$r_{PQ} = \sqrt{\varrho_P^2 + (z_Q - z_P)^2}, \qquad r_{LQ} = \sqrt{\varrho_L^2 + (z_Q - z_L)^2}.$$

An Stelle der Integrationsvariabeln z_Q, wobei $|d\mathfrak{s}_Q| = dz_Q$, führe man ein:

$$R = r_{PQ} + r_{LQ}.$$

Man erhält mit der Bezeichnung:

$$R_1^2 = (\varrho_P + \varrho_L)^2 + (z_P - z_L)^2, \quad R_2^2 = (\varrho_P - \varrho_L)^2 + (z_P - z_L)^2$$

nach leichter Rechnung:

$$(3) \qquad 4\pi u^B = 2 \int_{R_1}^{\infty} \frac{dR \cdot \varrho_P \varrho_L \sin(\varphi_L - \varphi_P)}{\frac{1}{4}\sqrt{(R^2 - R_1^2)(R^2 - R_2^2)}} \cdot \frac{1}{\frac{1}{4}(R^2 - r_{PL}^2)}\, e^{-ikR},$$

worin

$$r_{PL}^2 = \varrho_P^2 - 2\varrho_P \varrho_L \cos(\varphi_L - \varphi_P) + \varrho_L^2 + (z_P - z_L)^2$$

und R_1 als untere Grenze eingesetzt ist, da es offenbar das Minimum von $R = r_{PQ} + r_{LQ}$ darstellt, wie man leicht nachweist. Der Punkt $R = R_1$ ist also jener „Minimumpunkt" auf den die Kirchhoffsche Auswertung solchen Wert legt.

Wir benötigen zunächst eine Entwicklung außerhalb der Schattengrenze $\varphi_P = \varphi_L + \pi$, also für $R_1 > r_{PL}$ *und* für große Werte von $k R_1$, d. h. mit anderen Worten eine *semikonvergente* Entwicklung eines durchaus integrablen Integranden (wegen $R \geqq R_1 > r_{PL} \geqq R_2$). Sie würde nur versagen für $R_1 = r_{PL}$, was ausgeschlossen ist. Diese Entwicklung erhält man nach Substitution von $R = R_1(1 + t)$ und Umlegung

des Integrationsweges von der positiven reellen Halbachse der komplexen t-Ebene auf die negative imaginäre Halbachse (wobei der Nullpunkt auf einem kleinen Viertelkreis zu umfahren ist) aus

$$(4)\quad \left\{ \begin{aligned} 4\pi u^2 &= 8\varrho_P \varrho_L \sin(\varphi_L - \varphi_P)\, e^{-i\left(kR_1 + \frac{\pi}{4}\right)} \\ &\cdot \int_0^\infty \frac{du}{\sqrt{u(2-iu)(R_1^2[1-iu]^2 - R_2^2)}} \; \frac{e^{-kR_1 u}}{R_1^2[1-iu]^2 - r_{PL}^2} \end{aligned} \right.$$

durch Entwicklung[1]) des Nenners nach Potenzen von u. Dies scheint, da $0 \leqq u \leqq \infty$ ist, auf den ersten Blick ganz ungerechtfertigt, erhält aber durch das Auftreten der e-Potenz mit dem großen negativen Exponenten $-kR_1u$ (groß, weil kR_1 groß ist) seine Rechtfertigung. Denn hierdurch verschwindet der Beitrag aller Glieder des Integrals, für welche nicht $u \sim 0$, also $R \sim R_1$ ist. $R = R_1$ ist aber gerade der „Minimumpunkt" Kirchhoffs und Maeys.

Man erkennt aus dem Vorstehenden den eigentlichen Charakter der Kirchhoffschen Auswertungsmethode: *Diese Auswertungsmethode kommt auf eine semikonvergente Entwicklung des Beugungsintegrals hinaus*, gültig nur außerhalb der Schattengrenze *und* für große Werte des Produktes „Entfernung vom beugenden Rand mal reziproker Wellenlänge". Der Umstand, daß es auf dieses Produkt kR_1 ankommt, läßt verstehen, warum Kirchhoff und Maey durch ihre Annahme eines $k \to \infty$ auf einem Umwege doch zu dem gleichen Resultat kommen, wie hier die direkte semikonvergente Entwicklung ergibt. *Aber diese Übereinstimmung beruht auf einem Zufall; denn die Methode des $k \to \infty$ muß natürlich versagen, sowie es sich um eine andere als die semikonvergente Entwicklung handelt*, also innerhalb der Schattengrenze *oder* für kleine Werte von kR_1.

Wir geben noch das Anfangsglied der semikonvergenten Entwicklung von (4):

---

1) E. T. Whittaker u. G. N. Watson, Course of modern analysis, Cambridge 1920, S. 342. Vgl. auch die ähnliche Entwicklung des Integrals für die Besselsche Funktion in eine asymptotische Reihe in Lambs Hydrodynamics. § 192.

$$(5)\quad \begin{cases} 4\pi u^B \sim 8\varrho_P \varrho_L \sin(\varphi_L - \varphi_P)\, e^{-i\left(kR_1 + \frac{\pi}{4}\right)} \\ \qquad \cdot \int_0^\infty \frac{du}{\sqrt{u \cdot 2 \cdot (R_1^2 - R_2^2)}} \frac{e^{-kR_1 u}}{R_1^2 - r_{PL}^2} \\ \qquad = \frac{(\varphi_L - \varphi_P)}{1 + \cos(\varphi_L - \varphi_P)} \sqrt{\frac{\lambda}{R_1 \varrho_P \varrho_L}}\, e^{-i\left(kR_1 + \frac{\pi}{4}\right)}. \end{cases}$$

Dies ist die von Hrn. M. gewünschte allgemeinere Formel, die selbstredend auch mit dem Anfangsglied der Entwicklung oben in 2. bei Einsetzung der semikonvergenten Reihen für die Fresnelschen Integrale in Maeys Formel übereinstimmt, wie man durch Nachrechnen feststellt. Nach dem Vorstehenden ist dies zu erwarten gewesen.

Bei Grenzübergang zu parallelen Licht $\varrho_L \to \infty$ erhält man aus (5):

$$\lim_{\varrho_L \to \infty} \varrho_L u^B \to \operatorname{tg}\frac{\vartheta}{2} \sqrt{\frac{\lambda}{\varrho_P}}\, e^{-ik\left(\varrho_L + \varrho_P + \frac{\pi}{4}\right)},$$

d. i. die Formel (10+) meiner Arbeit A bzw. die gleiche Formel (1) wie Herr M., da der Beugungswinkel $\vartheta = -(\pi + \vartheta)$ $= -(\pi + \varphi_L - \varphi_P)$ ist.

Wir hätten jetzt noch eine *konvergente* Entwicklung von (3) zu geben, gültig innerhalb der Schattengrenze *oder* für kleines $k R_1$. Es genügt aber wohl auf den speziellen Fall des parallelen Lichts zu verweisen, für welchen ich die Entwicklung in B S. 499 aus der Darstellung

$$u^B = \frac{\sin\vartheta}{4} \int_{k\varrho_P}^\infty d\zeta\, H_0^{(2)}(\zeta)\, e^{i(k\varrho_P - \zeta)\cos\vartheta}$$

abgeleitet habe. Hierin ist $H_0^{(2)}$ die zweite Hankelsche Zylinderfunktion nullter Ordnung. Da diese einen Logarithmus enthält, muß auch die konvergente Entwicklung von u^B ein logarithmisches Glied enthalten. Da dieses in der Maeyschen Entwicklung (vgl. (2)) fehlt, ergibt sich, daß die letztere falsch ist. Gemäß dem vorhin nachgewiesenen semikonvergenten Charakter der Kirchhoffschen Auswertungsmethode ist dies übrigens selbstverständlich. *Die Kirchhoff-Maeysche Methode ist somit unbrauchbar zur Gewinnung einer (konvergenten) Entwicklung in der Nähe der Schattengrenze oder für kleinere Entfernungen von der beugenden Kante.*

Das Auftreten dieses logarithmischen Gliedes wird be-

kanntlich, wie in B von mir nachgewiesen wurde, notwendig, weil gewisse Differentialquotienten des Beugungsintegrals in der Schirmkante ∞ werden müssen.

Zusammenfassend ist also Hrn. M. zuzugeben, daß die Kirchhoffsche Auswertungsmethode in der von ihm verbesserten Form auf die gleiche Formel führt wie meine Entwicklungen, sobald man in größerer Entfernung von der Schattengrenze und der Schirmkante operiert; dagegen liefert diese Methode ein falsches Resultat in der Nähe der Schattengrenze oder der Schirmkante. Da diese teilweise Übereinstimmung auf dem *Zufall* beruht, daß das Produkt $k\,R_1 \to \infty$ wird sowohl für $k \to \infty$ als auch für $R_1 \to \infty$, sehe ich keinen Anlaß, an meinem Urteil über diese Methode Kirchhoffs etwas zu ändern, wodurch aber keineswegs die ausgezeichneten Verdienste des Hrn. Macy um die Verbesserung derselben, soweit sie möglich war, in Abrede gestellt werden sollen.

4. *Beobachtungen an schwarzen Schirmen.* Ein schwarzer Schirm kann nur annähernd realisiert werden. Die Voigtsche Fiktion eines solchen ist bekanntlich die einer „offenen Tür", die aus dem physikalischen Raume hinausführt, die von mir der Kirchhoffschen Lösung insbesondere unterlegte Fiktion ist die, daß *alles* auf den Schirm auffallende Licht und *nur* dieses durch diese Tür austritt. (Bei den schwarzen Schirmen nach Voigt und Sommerfeld ist der Betrag des austretenden Lichts ein anderer durch eine komplizierte Funktion gegebener.) Einen solchen Schirm (etwa analog dem Hohlraum als schwarzen Körper) zu verwirklichen scheint nicht gut möglich zu sein. Hervorgehoben sei jedenfalls, wie schon Voigt betont hat, daß es auf die von Licht abgekehrte Seite dieses Schirms nicht ankommt, daß also ein schwarzer *Keil* und eine schwarze *Halbebene* ganz gleichwertig sind, insofern ihre lichtzugekehrte Seite die *gleiche* offene Tür darstellt; natürlich ist bei ersterem der physikalische Raum auf der lichtabgekehrten Seite gegenüber letzterer verkleinert.

Wenn ein schwarzer Schirm verwirklicht werden kann, so jedenfalls nicht durch Metalle wie bei Hrn. Macys Beobachtungen, die ich daher trotz ihrer mustergültigen Sorgfalt nicht in Betracht zog. Für diese können nämlich überhaupt weder die Kirchhoffschen noch die Sommerfeld-Voigtschen Formeln für den *schwarzen* Schirm herangezogen werden,

wie Herr M. glaubt, sonderns höchstens die Formeln für den *blanken* Schirm, das sind einzig und allein die Sommerfeldschen auf die zweiwertige Lösung bezüglichen:

$$v^B \sim -\frac{1}{4\pi} e^{-i\left(k\varrho_P + \frac{\pi}{4}\right)} \sqrt{\frac{1}{\varrho_P}} \left\{ \frac{1}{\cos\frac{\varphi_L - \varphi_P}{2}} \pm \frac{1}{\cos\frac{\varphi_L + \varphi_P}{2}} \right\},$$

wo das obere (untere) Vorzeichen für Polarisation des einfallenden Lichts parallel (normal) zur Schirmkante gilt. Im letzteren Falle hat man offenbar einen viel schärferen Abfall der Amplitude als im ersteren und, wie man leicht zeigen kann, als nach Kirchhoff. Dies zeigt die Fig. 6 der Maeyschen Arbeit gegenüber Fig. 4 sehr deutlich. Der stärkere Abfall gegenüber Kirchhoff beweist also nicht, wie Herr M. meint, „daß der Grund dieser Abweichungen nicht in dem Material zu suchen sei", sondern eher das Gegenteil. Herr M. sucht diese Abweichungen auf die unvollkommene Schärfe der Schirmkante zurückzuführen. Für einen schwarzen Schirm ist dies nach dem oben Gesagten *ohne Belang*, soweit darunter der *Schneidenwinkel* verstanden ist, was übrigens auch Herr M. für seine metallischen Schirme a. a. O. S. 98 hervorhebt: „jedoch war ... die Größe dieses Winkels unwesentlich." Es könnte sich also höchstens um die *Geradlinigkeit* der Kante handeln. Die Theorie verlangt natürlich bei Anwendung auf eine Halbebene eine gerade Kante, nicht aber eine scharfe; der beobachtete Einfluß der Abrundung der Kante (Wiegrefe u. a.) beweist also nur, daß man es mit nicht schwarzen, vielmehr metallischen Schirmen zu tun hatte.

Abschließend möchte ich vor der Anwendung der Kirchhoffschen Formel auf metallische Schirme dringend warnen, natürlich nur soweit es sich um größere Beugungswinkel handelt. Bei kleineren Winkeln stimmen ja alle Formeln nahe überein.

II.

In einer Note[1]) erhebt Herr Rubinowicz Prioritätsforderungen zu drei Punkten meiner Arbeit A mit Berufung auf seine Abhandlung.[2])

1) A. Rubinowicz, Bemerkungen zur Arbeit von F. Kottler „Zur Theorie der Beugung an schwarzen Schirmen", Ann. d. Phys. 74. S. 459. 1924.

2) A. Rubinowicz, Die Beugungswelle in der Kirchhoffschen Theorie der Beugungserscheinungen, Ann. d. Phys. 53. S. 257. 1917.

1. *Die Kirchhoffsche Lösung und das Sprungwertproblem.* Herr R. behauptet als Erster auf die Tatsache hingewiesen zu haben, daß die Kirchhoffsche Lösung an dem schwarzen Schirme einen Sprung um das direkt einfallende Licht erleidet und schließt daraus, daß meine Interpretation der Kirchhoffschen Funktion als Lösung eines Sprungwertproblems danach keineswegs als neu bezeichnet werden könne.

Demgegenüber ist darauf zu verweisen, daß die erwähnte Tatsache schon Henri Poincaré in seiner Théorie mathématique de la lumière (1889) bekannt war, welches Werk an der von Hrn. R. aus meiner Arbeit angezogenen Stelle S. 405 ausdrücklich als Quellenangabe genannt ist. Dortselbst wird S. 106—109 von Poincaré gezeigt, daß jeder Ansatz

$$\xi = \int X_1 \frac{e^{i\alpha r}}{r} d\omega + \int X_2 \cos(r\,n) \frac{e^{i\alpha r}}{r} \left(i\alpha - \frac{1}{r}\right) d\omega,$$

wo X_1, X_2 irgendwelche Funktionen sind, eine Lösung der Schwingungsgleichung $\Delta\xi + \alpha^2\xi = 0$ darstellt und daß bei Passieren der Fläche ω die Funktion ξ einen Sprung um $-4\pi X_2$, die Ableitung $\partial\xi/\partial n$ einen Sprung um $4\pi X_1$ erleidet. Damit $4\pi X_1$ bzw. $-4\pi X_2$ nicht bloß die Sprungwerte, sondern wirklich die Randwerte von ξ bzw. $\partial\xi/\partial n$ seien, ist notwendig und hinreichend, daß ξ im Innern der Fläche verschwinde (S. 112). Diese Resultate werden (S. 116) auf den *schwarzen Schirm* angewendet, indem $-4\pi X_2$ gleich dem einfallenden Licht, $4\pi X_1$ gleich der normalen Ableitung desselben gesetzt werden. Dies wären zunächst bloß Sprungwerte, aber — und damit biegt Poincaré ein in die Richtung der alten Kirchhoffschen Interpretation — sie können annähernd als Randwerte angesehen werden, da auf der einen Seite des Schirms die Lichtbewegung nahezu durch das einfallende Licht, auf der anderen nahezu durch Null dargestellt werden kann.

Da Herr R. nicht gut eine Prioritätsforderung gegen Poincaré wird erheben wollen, so müßte es seine Interpretation der Kirchhoffschen Lösung sein, die sich a. a. O.[1]) anschließt, in welcher er meine neue Auffassung vorweggenommen hätte. In dieser wird bekanntlich die Existenz jenes Sprunges nicht als ein zufälliger Begleitumstand des Problems der Beugung am schwarzen Schirm als vermeintlichen Randwertproblems angesehen, sondern geradezu erklärt,

1) Vgl. Anm. 2 auf der vorigen Seite.

daß das Randwertproblem mit dem schwarzen Schirm überhaupt nichts zu tun hat, daß dieser letztere vielmehr durch ein Sprungwertproblem und nur durch ein solches zu erfassen ist, wobei sich die Kirchhoffsche Lösung als die *strenge* Lösung dieses Beugungsproblems herausstellt, während sie bisher nur als erste Näherung eines (schlecht definierten) Beugungsproblems galt. Es ist aber aus folgenden Punkten zu sehen, wie es um die Vorwegnahme dieser Auffassung durch Hrn. R. steht.

a) In § 4 untersucht er ausführlich, „inwieweit das Kirchhoffsche Verfahren die Beugung an einem vollkommen blanken Schirm approximieren kann." Er kommt zu dem Resultate, daß die Randbedingungen für den blanken Schirm durch die Kirchhoffsche Lösung nur auf der Schattenseite, aber nicht auf der beleuchteten Seite befriedigt werden können, und schließt: „In dem jetzt betrachteten Falle ist der Schirm zwar an beiden Seiten reflektierend, aber doch nur an der beschatteten Seite im Sinne der Randbedingungen vollkommen blank." — Eine solche Halbheit beweist nicht nur die Unmöglichkeit der Anwendung der Kirchhoffschen Lösung auf den blanken Schirm, sie beweist auch, daß Hrn. R. die neue Auffassung des Zusammenhanges zwischen schwarzem Schirm und Sprungwertproblem vollkommen fehlt. Eine Lösung des letzteren darf auch nicht annähernd für ein Randwertproblem herangezogen werden. (Die praktische Gültigkeit der Kirchhoffschen Lösung bei allen Schirmen und kleinen Beugungswinkeln beweist dagegen, wie schon oben erwähnt, nichts.) — Noch mehr; Herr R. erklärt in § 4 ausdrücklich: „Es bedarf aber wohl kaum eines besonderen Hinweises, daß diesem analytischen Verhalten, das hier den Kirchhoffschen schwarzen Schirm charakterisiert[1]), physikalisch keine irgendwie ausgezeichnete Bedeutung zukommt." Daraus geht wohl zur Genüge hervor, daß Hrn. R. die Bedeutung des Sprungwertproblems nicht bekannt war.

b) In § 7 untersucht Herr R. den „schwarzen" Keil. Nun ist schon durch Voigt 1899 hervorgehoben worden, daß es bei seiner Definition des schwarzen Schirms nur auf die Umrandungslinie, nicht auf die Binnenfläche des Schirms an-

1) Gemeint ist die Tatsache des Sprunges.

komme. Vgl. hierzu auch die bei Voigt angefertigte Dissertation von A. Wiegrefe[1]) § 7: „(es) läßt sich .... nicht daran denken, anzunehmen, daß wir für [2]) $\chi < 2\pi$ die Lichtbewegung an einem keilförmig von zwei schwarzen Schirmen begrenzten Raumstück in [3]) $u_{(\chi/\pi)}$ beschrieben hätten. Dieses letztere Problem wird ja auch nach einer Bemerkung von Voigt schon durch die Funktion[3]) $u_{(n)}$ mitgelöst, da wir stets den physikalischen Raum durch die beiden Geraden $\varphi = 0$ und $\varphi = \chi$ begrenzen können." — Dieser Irrtum des Hrrn. R. wiegt hier um so schwerer, als er (vgl. unten c) aus dem „schwarzen" Keil die Kirchhoffsche Lösung als Grenzwert ableiten will. Dies ist mit dem von ihm behaupteten Besitz der neuen Auffassung vollständig unverträglich. Nach dieser kommt es nur auf die beleuchtete Seite (= Unstetigkeitsfläche) des Schirms an oder wie ich es in A S. 441 ausgedrückt habe: „Der schwarze Schirm besteht in unserer Auffassung aus *Äther*, welcher Äther allerdings mit anderen (nicht physikalischen) Räumen kommuniziert. Nur die Randlinie des beleuchteten Teils des Schirms ist als Verzweigungslinie allen diesen Räumen und auch dem physikalischen Raum gemeinsam. Infolgedessen verhält sich der Schirm im physikalischen Raum *undurchsichtig* für das auffallende Licht, jedoch *durchsichtig* für die Beugungswelle, da diese an der gemeinsamen Verzweigungslinie aller Räume entspringt."

c) In § 8 leitet Herr R. die Kirchhoffsche Lösung aus dem „schwarzen" Keil für $\lim \chi \to \pi$, d. h. für die ganze Ebene ab, indem er die Sommerfeld-Voigtsche Funktion für $\chi > \pi$ betrachtet. Diese besteht aus 2 Termen, je einem für eine der beiden Keilflächen. Für $\chi = \pi$ müssen sich natürlich diese beiden Termen aufheben, da die ganze Ebene keine Beugungserscheinung liefert. Hiervon abgesehen stellt nun nach Herrn R. der eine der beiden Terme gerade die Kirchhoffsche Lösung dar! Hierauf gründet Herr R. einen Vergleich zwischen Sommerfeldscher und Kirchhoffscher Beugungstheorie. — Der wirkliche Zusammenhang beider

1) A. Wiegrefe, Über einige mehrwertige Lösungen der Wellengleichung usw. Dissertation. Leipzig, Barth 1912 (Auszug in Ann. d. Phys. 39. S. 449. 1912).

2) χ ist der Keilwinkel.

3) $u_{(\chi/\pi)}$ ist die Sommerfeld-Voigtsche Beugungsfunktion mit der Periode 2χ, $u_{(n)}$ dieselbe mit der Periode $2n\pi$, wo n eine ganze Zahl ist.

Theorien ergibt sich hingegen wieder nur durch das Sprungwertproblem. Hierzu bedarf es, wie in A, V gezeigt ist, einer Umgruppierung dieses Problems von der Schirmfläche auf die Schattengrenze durch Abtrennung der Lichtverteilung gemäß der geometrischen Optik. Dann zeigen sich (A, VI) Kirchhoffs und Sommerfelds Funktionen als *Lösungen eines und desselben Problems*, wobei nur die erstere *einwertig*, die letztere *zweiwertig* anzusetzen ist, wodurch zugleich die ausgezeichnete Rolle der Kirchhoffschen Lösung für die Beugung am schwarzen Schirm dargetan ist. Ich bemerke noch, daß ich gerade *dieses Sprungwertproblem, das sich auf die Schattengrenze bezieht, als wesentlich für die neue Auffassung der Beugung ansehen möchte.*

d) Wenn es schließlich noch eines Beweises bedürfte, welches die Interpretation ist, die Herr R. für sich in Anspruch nehmen darf, so liefern diesen die Einleitungsworte seiner Fortsetzungsarbeit[1]): „Stellt man sich auf den Standpunkt der elektromagnetischen Lichttheorie, so sind Beugungsprobleme als Randwertaufgaben im Gebiete der Maxwellschen Differentialgleichungen aufzufassen .... In den meisten Fällen ist man ... auf die aus dem Kirchhoff-Huygensschen Prinzip gewonnenen „angenäherten" Lösungen angewiesen." — Ich verweise hierzu auf meine Arbeit B, in welcher die Beugung am *schwarzen* Schirm auch in der Maxwellschen Theorie als *Sprungwertproblem* erkannt und behandelt wird.

Damit ist zur Genüge nachgewiesen, daß Herr R. die neue Interpretation der Beugung an schwarzen Schirmen, die durch mich auf ein Sprungwertproblem zurückgeführt wurde, nicht besessen hat; vielmehr stehen seine vorstehend skizzierten Interpretationen der Kirchhoffschen Lösung, über deren Wert ich hier nicht zu urteilen habe, in keinem Zusammenhang mit der von ihm hervorgehobenen Tatsache des Sprunges der Funktion an der Schirmfläche, eine Tatsache, die bei ihm wie bei deren ursprünglichen Entdecker Poincaré mehr ein äußerliches Kennzeichen als die Grundlage der Kirchhoffschen Theorie bildet. Herr R. fügt allerdings noch über Poincaré hinausgehend die Bemerkung hinzu, daß durch dieses Kennzeichen die Kirchhoffsche Lösung eindeutig be-

1) A. Rubinowicz, Zur Kirchhoffschen Beugungstheorie, Ann. d. Phys. 73. S. 339. 1924.

stimmt sei. Soweit sich dies nicht nach den üblichen Methoden der Potentialtheorie von selber versteht, hat er aber auch hier einen Vordermann, den ich ausdrücklich bei der betreffenden Stelle meiner Arbeit A, S. 427, als Quelle angeführt habe, nämlich Pockels[1]), welcher bereits bemerkt, daß (bei Ausschluß von gewissen Werten von k, die hier nicht in Betracht kommen) eine Lösung u der Schwingungsgleichung $\Delta u + k^2 u$ in nicht begrenzten Gebieten *vollständig bestimmt ist, wenn ihre Unstetigkeiten gegeben sind.*

Es folgt mithin, daß ich berechtigt war von einer neuen mathematischen Interpretation der Kirchhoffschen Lösung zu sprechen. Denn diese Interpretation ist nicht nur neu bezüglich der physikalischen Funktion des schwarzen Schirms (Austritt des bloßen einfallenden Lichts), sondern auch mathematisch, weil es einen Unterschied ausmacht, ob man die Existenz des Sprunges als einen Nebenumstand bei einer angenäherten Lösung eines Randwertproblems ansieht oder als Grundlage einer strengen Lösung eines neuen Beugungsproblems.

2. *Die Darstellung der Kirchhoffschen Lösung in Riemannschen Räumen.* Herr R. verweist ferner darauf, daß er bereits die Darstellung der Kirchhoffschen Lösung in unendlich vielblättrigen Riemannschen Räumen gegeben habe, die ich an einer Stelle von A, S. 446 streife, weil sie mir, wie dort bemerkt ist, von befreundeter Seite vorgeschlagen wurde, die ich aber sonst nicht verwendet habe, weil sie der Voigtschen Definition des schwarzen Schirms widerspricht, indem sie unendlich viele Lichtquellen in den nichtphysikalischen Räumen zuhilfe nimmt, was physikalisch unzulässig ist. Ich verwende vielmehr nur die Darstellung in einem *zwei*blättrigen Raum. Wenn Herr R. behauptet, daß durch die erstere Darstellung die für die letztere in Betracht kommenden Verhältnisse in den dem physikalischen Blatte benachbarten Blättern (sic!) genügend angedeutet seien, so ist dies ganz und gar unrichtig. Denn in meiner Darstellung tritt im nichtphysikalischen 2. Blatt ein Sprung der Funktion auf, der wesentlich für dieselbe ist, während die Darstellung des Hrn. R. nichts anderes als die gewöhnliche stetige Fortsetzung des physikalischen Blattes in infinitum ist.

1) F. Pockels, Über die Differentialgleichung $\Delta u + k^2 u = 0$. S. 335f. 1891.

3. *Die Umformung des Kirchhoffschen Flächenintegrals in ein Linienintegral.* Diese Umformung stammt bekanntlich von Gian Antonio Maggi 1888; ich habe von ihr in A, II bloß einen neuen vektoranalytischen Beweis gegeben, und diese mittels einer einfachen Substitution (B, S. 492, vgl. auch vorstehend I, sub 3) auf den speziellen Fall einer Halbebene als beugenden Fläche angewendet. Herr R. nimmt die Priorität für die Formel in diesem speziellen Fall für sich in Anspruch. Wenn er damit meint, nicht mehr die Priorität für den allgemeinen Fall wie in seiner ersten Arbeit, wo er Maggi nicht erwähnt, beanspruchen zu wollen, sondern diese auf den speziellen Fall einzuschränken, so ist dagegen nichts einzuwenden.

III.

In einer Abhandlung[1]) zur Theorie der Lichtquanten referiert Prof. H. Bateman über meine Arbeit A, wobei er auch auf die ihr vorangegangene vorläufige Mitteilung[2]) zu sprechen kommt.

Letztere umfaßt außer dem Inhalt von A und B eine Anwendung auf das in ihrem Untertitel angedeutete Thema. Da diese Anwendung einer in Vorbereitung befindlichen Publikation vorbehalten ist, genüge für das folgende anzudeuten, daß das Ziel der von mir begonnenen Untersuchung über die Beugung eine Revision der Fresnelschen Wellentheorie war. Diese Revision hatte genau dort zu beginnen, wo Fresnels Theorie ihren Ausgang genommen hatte, nämlich bei der Beugung an (schwarzen) Schirmen.[3]) Aus dieser Untersuchung scheint mir hervorzugehen, daß die Fresnel-Kirchhoffsche Fassung des Huygensschen Prinzips ein wenig geeigneter Umweg zur Erfassung der Beugungserscheinungen ist, weil sie *erstens* überflüssigerweise mit ganzen Wellenflächen operiert, wo es nur auf deren Berandung ankommt, weil sie *zweitens* die Bedeutung der aus dieser Berandung entspringenden *Unstetigkeitsflächen* verschleiert, indem sie eine stetige Wellenfront postuliert,

1) H. Bateman, On the theory of light quanta. Phil. Mag. 46. S. 977, 1923, insbesondere S. 989—991.

2) F. Kottler, Zur Theorie der Beugung. Emissionstheorie des Lichtes und Quantenhypothese. Wiener Ber. IIa 129. S. 3. 1920.

3) A. Fresnel, Mémoire couronné sur la théorie de la diffraction. 1819. Oeuvres complètes I.

wodurch der Wellenoptik zu ihrem Nachteil gegenüber der Emissionstheorie der Begriff des gerichteten Impulses verloren ging. *Drittens* scheint mir die Fresnel-Kirchhoffsche Theorie außerdem mangelhaft zu sein, weil sie als *Elementargesetz* nur die Huygenssche elementare Kugelwelle kennt, während in der revidierten Beugungstheorie ein anderes Elementargesetz auftritt.

In diesem dritten Punkte berühren sich meine Untersuchungen mit denen Prof. Batemans, über die er a. a. O. zusammenfassend berichtet, indem er das elektromagnetische Feld aus elementaren Feldern aufbaut, welche natürlich, ebenso wie die meinigen, Lösungen der klassischen Wellengleichung bzw. der Maxwellschen Gleichungen sind, und welche durch gewisse Singularitäten den Aufbau des elektromagnetischen Feldes durch die bekannten diskreten Faradayröhren J. J. Thomsons nachahmen.

Aber auch in dem zweiten der vorhin genannten Punkte ist eine solche Berührung festzustellen. In seinem Buch[1]) (1915) behandelt er in § 32a ein Problem aus der Beugungstheorie (des Schalles) als *Sprungwertproblem*. Und zwar handelt es sich hier um das von mir vorhin (II, 1c) als wesentlich für die neue Auffassung hervorgehobene Sprungwertproblem, das sich auf die Grenze des geometrischen (akustischen) Schattens bezieht. Er gibt zwar nur eine fertige Lösung und keine Lösungs*methode*, wobei ihm als Vorbild die zweiwertige Lösung dient, die Carslaw[2]) nach Analogie der Sommerfeldschen Lösung für die Beugung an einem vollkommen reflektierenden Schirm für das analoge akustische Problem gegeben hat. Nichtsdestoweniger gebührt meiner Ansicht nach Prof. Bateman die wahre Priorität für die Einführung der Idee des Sprungwertproblems in die allgemeine Beugungstheorie.

Zusammenfassung.

I. In Erwiderung auf die Bemerkungen des Hrn. Maey wird gezeigt, daß der von Hrn. M. verbesserten Kirchhoff-

1) H. Bateman, The mathematical analysis of electrical and optical wave-motion on the basis of Maxwells equations. Cambridge University Press. 1915. Dieses Buch muß als beispielgebend für eine *Erneuerung* der Methoden der mathematischen Physik (namentlich vom geometrischen Standpunkt aus) bezeichnet werden.

2) H. S. Carslaw, Lond. Math. Soc. Proceed. 30. S. 130. 1891.

schen Auswertungsmethode der bekannten Kirchhoffschen Beugungsformel eine semikonvergente Entwicklung zugrunde liegt, und daß darauf die teilweise Übereinstimmung der Maeyschen Formel mit der des Verfassers beruht. Zu diesem Behufe wird eine neue allgemeinere Auswertung der letzteren Formel gebracht.

II. In Erwiderung auf die Bemerkungen des Hrn. Rubinowicz wird die neue Auffassung der Beugung am schwarzen Schirm als eines Sprungwertproblemes nochmals präzisiert.

III. Zum Schluß wird auf die Besprechung der Theorie des Verfassers durch Prof. Bateman eingegangen und auf die sich hierbei ergebenden Berührungspunkte und Ausblicke auf die Theorie des Lichts hingewiesen.

(Eingegangen 29. Juli 1924.)

5. *Über die Form des blauen Himmels; von Aloys Müller.*

[Notiz zu der Arbeit von Frl. Marg. Weiler (Ann. d. Phys. 74. S. 347. 1924.)]

Die genannte Arbeit gibt zu mehreren Bemerkungen Anlaß.

I.

Zunächst möchte ich meine eigenen Beobachtungen[1]) gegen falsche Lesarten in Schutz nehmen. Frl. Weiler schreibt darüber (S. 349): „Möglicherweise ist diese von A. Müller messend bestimmte, weit über dem Reimannschen Wert stehende Größe des Winkels[2]) dadurch zustande gekommen, daß:

1. in dem Bestreben, den Zenit genau festzulegen, die Beobachtungen von einem dicht unter einem vorspringenden Dach liegenden Fenster vorgenommen wurden,

2. die Hausmauer durch Strahlung das Ergebnis beeinflußt hat,

3. der Horizont nicht frei war, sondern durch einen Wald und durch eine Kirchturmspitze im Gesichtsfeld eine Störung hervorgerufen werden konnte."

Die drei Punkte dieser Beurteilung stammen von Dorno.[3]) Da sie schon mehrfach in die Literatur übergegangen sind, ohne daß man sich dabei die Mühe gemacht hat, meine Darstellung genau anzusehen, so muß ich doch einmal zeigen, wie es damit bestellt ist.

Zu 1. Die Beobachtungen von einem dicht unter einem vorspringenden Dache liegenden Fenster wurden nicht vor-

1) Aloys Müller, Die Referenzflächen des Himmels und der Gestirne, S. 33—37. 1918.

2) Es handelt sich um Winkel α, d. h. um den Winkel, den die Verbindungslinie zwischen der Mitte des gesehenen Bogens Zenit—Horizont und dem Standpunkte des Beobachters mit der Horizontebene bildet (Anmerkung d. Ref.).

3) C. Dorno, Himmelshelligkeit, Himmelspolarisation und Sonnenintensität in Davos 1911—1918 (Veröff. d. Preuß. Met. Instituts Nr. 303), S. 248. 1919.

genommen, um den Winkel α zu erhalten, sondern gerade um zu beweisen, welch verfälschenden Einfluß eine ungenaue Festlegung des Zenits auf die Beobachtungen hat (vgl. mein zit. Buch S. 27f.). Meine Beobachtungen von α sind sämtlich vom Erdboden aus angestellt.

Übrigens scheint es Frl. Weiler gar nicht aufgefallen zu sein, daß, wenn meine α-Bestimmungen vom Fenster aus gemacht wären, das richtige α doch noch *größer* und nicht kleiner als das gefundene sein würde.

Zu 2. Die Hausmauer war roh beworfen und hatte eine grau-schwärzliche Farbe. Da ich außerdem mit dem Rücken gegen sie stand, kann ihre Strahlung das Ergebnis nicht beeinflußt haben.

Zu 3. Die Verdeckung durch den Wald, die je nach dem Azimut 0,5—1° betrug, läßt sich leicht korrigieren. Nimmt man die Verdeckung z. B. gleich 0,6°, so wird aus dem beobachteten Werte 35,5° der korrigierte 35,35°. Die Korrektur ist also so klein, daß sie das Ergebnis nur unwesentlich beeinflußt.

Die Kirchturmspitze ist bei den α-Beobachtungen gar nicht im Gesichtsfeld gewesen. Sie wurde nur bei anderen Beobachtungen benutzt, die zur Anwendung des Kriteriums der Kugelkappe dienten.

Es ist auch Frl. Weiler (ebenso wie Dorno) ganz entgangen, daß die drei Ausstellungen genau auf Reimann zutreffen könnten. Reimann beobachtete in Hirschberg meistens auf dem Balkon seines Hauses.[1]) Er hatte also erstens ebenfalls eine strahlende Hauswand im Rücken und zweitens konnte das vorspringende Dach auf einem ihm näher gelegenen und gewöhnlich nicht viel Spielraum bietenden Balkon sehr leicht die Festlegung des Zenits fälschen. Drittens endlich nahmen ihm die Berge am Horizont 1,08° weg.

Ich hoffe, daß nach diesen Feststellungen die irrigen Mitteilungen über meine Beobachtungen in der Literatur endlich aufhören.

---

1) E. Reimann, Beiträge zur Bestimmung der Gestalt des scheinbaren Himmelsgewölbes. Programmabhandl. des Kgl. Gymnasiums zu Hirschberg. 1890.

II.

An zweiter Stelle einige Worte über die Auffassung des Problems überhaupt.

Frl. Weiler meint (S. 350), die Arbeiten von Reimann, Dember, Uibe und Figee hätten bewiesen, daß die Gestalt des Himmelsgewölbes durch die Himmelshelligkeiten bestimmt werde. Im Sinne von Dember und Uibe sollen wir eine gewisse, durch die Helligkeit definierte Grenzschicht als Himmelsgewölbe sehen.

Auch hier hat Frl. Weiler nicht beachtet, wie sehr das den Beobachtungen Reimanns widerspricht. Nach Reimann ist α um so *kleiner*, je heller der Himmel (an demselben Beobachtungsorte) ist. Er fand für völlig heiteren Tag $\alpha = 23{,}88°$, für völlig heitere Nacht bei Mondschein $\alpha = 26{,}55°$, ohne Mondschein $\alpha = 29{,}95°$. Da nun Dember, Uibe und Figee an dem viel helleren Tropenhimmel bedeutend *größere* α-Werte gefunden haben, so ist die Helligkeit zwar ein mitbestimmender, aber kein ausschlaggebender Faktor der Form des Himmels.

Daß sich im besonderen gegen die Arbeiten von Dember und Uibe physikalische Bedenken erheben lassen, habe ich an anderer Stelle gezeigt.[1])

Wichtiger als alles das ist aber, daß die Behauptung, wir sähen eine bestimmte Grenzschicht als Himmelsgewölbe, psychologisch falsch ist. Hier stehen wir beim Zentralpunkt. Weder Dember und Uibe noch Frl. Weiler haben erkannt, daß das vorliegende Problem kein physikalisches, sondern ein psychologisches Problem ist. Denn es handelt sich doch offenbar um die *Sehform* des Himmels. Auch wenn darum die Überlegungen Dembers und Uibes physikalisch unangreifbar wären, würden sie das Problem der Form des blauen Himmels nicht lösen. Wenn es wirklich eine solche Grenzschicht als sichtbare Schicht gäbe, wie Dember und Uibe sie bestimmen, dann würde sie in der Form ganz anders aussehen als der blaue Himmel. Eine physikalische Grenzschicht kann niemals die Sehform des Himmels sein.

Jeder psychologisch Geschulte wird das ohne weiteres verstehen und durch zahlreiche Beispiele belegen können. Ich

1) Archiv f. d. ges. Psychologie. 41. S. 63ff. 1921.

will zum Beweise eine andere Sehform des Himmels vorführen. Die uns zugekehrte Seite der Wolken bildet eine physikalische Grenzschicht. Bei bekannter Höhe läßt sich das α dieser Schicht berechnen. Das ist in Tabelle 1 geschehen. Dieses α ist also das der physikalischen Grenzschicht. Nun hat diese

Tabelle 1.

Wolkenform	Höhe km	α
Zirrus	9	2° 16′ 56″
Zirrostratus . .	8	2° 9′ 36″
Zirrokumulus .	7	2° 0′ 46″
Altokumulus . .	5	1° 42′ 6″
Stratokumulus .	2	1° 5′ 26″
Kumulus . . .	1,5	0° 55′ 56″
Stratus . . .	1	0° 45′ 42″

Tabelle 2.

Wolkenform	α
Nimbus-Kumulonimbus	30,3°
„ „	30,6°
Stratokumulus . . .	30,4°
Altokumulus	30,4
„	31,02°
Zirrostratus	31,9°
Klarer Himmel . . .	35,7°

Grenzschicht aber auch eine Sehform, deren α beobachtet werden kann. Ich gebe in Tabelle 2 einige solche Beobachtungen von mir. Man erkennt sofort, daß die gesehene Grenzschicht eine ganz andere Form als die physikalische Grenzschicht besitzt. Andere Beobachtungen als die meinen würden an dieser Tatsache nichts ändern. Reimanns Werte für den bewölkten Himmel betragen z. B. je nach der Art der Bewölkung 21,85—20,55°, sind also weit entfernt von den physikalischen Werten.

Aus dieser Überlegung geht deutlich hervor, daß die Form des blauen Himmels nicht eine physikalische Grenzschicht sein kann, deren α gleich dem beobachteten α ist. Ich will damit die Existenz von optisch-atmosphärischen Grenzschichten gar nicht leugnen, bin vielmehr überzeugt, daß sich verschiedene Arten solcher Schichten definieren lassen. Ich will ebensowenig die Beobachtungen von Frl. Weiler antasten. Aber alles das hat keinen Wert für das Problem der Sehform des blauen Himmels. Ja, je genauer der α-Wert, der sich aus diesen und ähnlichen Beobachtungen ableiten läßt, mit dem beobachteten Werte übereinstimmt, desto weniger können sie diese Sehform erklären. Die physikalischen Maße und die Sehmaße einer Grenzschicht sind zwei sehr verschiedene Dinge.

Bonn, 10. September 1924.

(Eingegangen 13. September 1924.)

6. Über Schallgeschwindigkeit und Verhältnis der spezifischen Wärmen von organischen Flüssigkeiten; von W. Busse.

Kundt ist es als erstem gelungen, die nach ihm benannten Staubfiguren auch in Flüssigkeiten zu erzeugen. Auf messende Versuche hat Kundt jedoch verzichtet, da seine Figuren noch nicht die hierzu erforderliche Schärfe besaßen. Erst Doersing hat dann in einer eingehenden Experimentaluntersuchung[1]) die Bedingungen zu ermitteln gesucht, unter denen es gelingt, schärfer ausgeprägte Knoten und Bäuche zu erhalten, so daß er nach dieser Methode die Schallgeschwindigkeit in mehreren Flüssigkeiten bestimmen und hieraus in bekannter Weise die adiabatische Elastizität bzw. c_p/c_v berechnen konnte.

Ich habe mit im wesentlichen der gleichen Versuchsanordnung wie Doersing für eine Reihe weiterer Flüssigkeiten die Schallgeschwindigkeit und adiabatische Elastizität bestimmt. Für die Auswahl der Flüssigkeiten war maßgebend der Umstand, daß im hiesigen Institute an denselben Flüssigkeiten die isotherme Kompressibilität, sowie die Änderung des Brechungsexponenten und der Dielektrizitätskonstanten mit der Temperatur und mit dem Druck bestimmt war.

Um die von mir angestrebte Genauigkeit zu erreichen, die in erster Linie von der Schärfe der Kundtschen Staubfiguren abhängt, habe ich eine Reihe von Änderungen an den Versuchsanordnungen von Doersing anbringen müssen, die ich hier kurz erwähnen möchte.[2])

1) Karl Doersing, Über die Geschwindigkeit des Schalles in Flüssigkeiten. Inaug.-Diss. Bonn 1907. Univ. Buchdr. oder auch Ann. d. Phys. 25. S. 227. 1908.

2) Die ausführliche Beschreibung findet sich in der Freiburger Diss. 1924.

Die tönenden Stäbe, welche bei mir aus Glasröhren von etwa 2 cm äußerem Durchmesser und 2—3 mm Wandstärke bestanden, waren einer erheblichen Bruchgefahr ausgesetzt, wenn sie, wie bei Doersing; in eine feste Stütze eingeklemmt wurden. Zur Vermeidung dieser Bruchgefahr benützte ich deshalb die in Fig. 1 veranschaulichte Klemmung. Der Glasstab G ist mittels Gummi- oder Lederzwischenlage in den aus

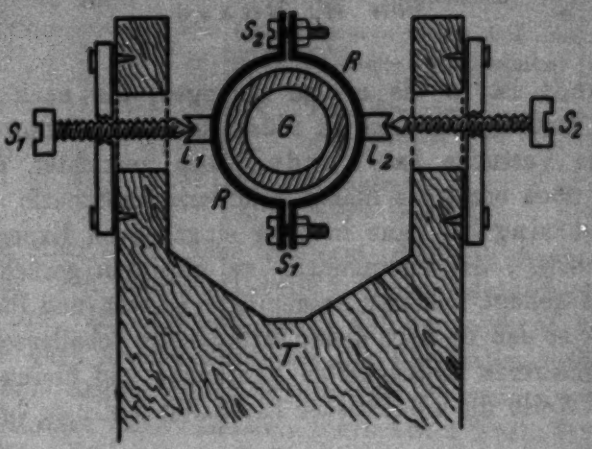


Fig. 1.

zwei durch Schrauben S_1 und S_2 zusammengehaltenen Hälften bestehenden Messingring R fest eingeklemmt, der an beiden Seiten Spitzenlager L_1 L_2 besitzt, in welchen er von zwei verstellbaren Spitzen S_1 und S_2 drehbar getragen wird, welche durch die Enden einer gabelförmigen Stütze T geführt sind. Bei einer derartigen Klemmung des tönenden Stabes wird eine Biegung infolge der ziemlich am Ende angreifenden Belastung vermieden, die Bruchgefahr daher beseitigt und ein besseres Tönen erreicht, da der Stab von elastischen Deformationen befreit ist.

Das Reibzeug der Altbergschen Schallquelle[1]) bestand bei mir aus einem festgewebten Militärtuche der Vorkriegszeit, welches sich bezüglich der Intensität des hervorgebrachten Tones und der Haltbarkeit besser bewährte, als die bisher bevorzugte Rohseide.

1) Ann. d. Phys. 11. S. 409. 1903.

Beim Aufsuchen eines geeigneten Pulvers erkannte ich, daß das von Doersing hierbei befolgte Prinzip: je feiner das Pulver, desto schärfer die Figuren nicht als Leitsatz gelten darf. Um von der Schallbewegung gut mitgenommen und dadurch zum deutlichen Indikator einer stehenden Welle zu werden, muß das Pulver vor allem eine geeignete Korngröße und Dichte besitzen. Diesen Bedingungen entsprechend erwieß sich Aluminiumpulver von etwa $^1/_3$ mm Korngröße als meist geeignet, nachdem es vor dem Gebrauch mit verdünnter Salzsäure gewaschen, mit Wasser gespült, mit Alkohol getrocknet und in der Versuchsflüssigkeit gekocht wurde. Mit dem so behandelten Aluminiumpulver konnte ich in fast allen Flüssigkeiten scharfe Guirlanden mit ausgeprägten Spitzen erhalten; nur in Hexan, Aceton und Methylalkohol ergab feineres Magnesiumpulver bessere Figuren.

Eine abermalige Nachprüfung der auch von mir benützten Kortewegschen Korrektionsformel[1]) war im ausgedehnten Maaße leider nicht möglich, da es an geeigneten Röhren fehlte. In einer Reihe wenig verschieden dimensionierter Röhren von etwa 2,4 cm Durchmesser und etwa 2,5 mm Wandstärke stimmten die Schallgeschwindigkeiten für dieselben Flüssigkeiten gut überein, nur für eine wesentlich dünnwandigere Röhre von 2,9 cm Innendurchmesser und 1,3 mm Wandstärke waren die Werte der Schallgeschwindigkeiten regelmäßig zu klein. Diese Abweichungen beruhen nicht auf einem Versagen der Kortewegschen Formel für dünnwandigere Röhren, sondern sind dadurch zu erklären, daß in dünnwandigen Röhren das lebhafte Mitschwingen der Rohrwand das Entstehen der Figuren erschwert und störend beeinflußt. Deshalb war auch mein anfängliches Experimentieren mit dünnwandigen Röhren fast ständig von Mißerfolg begleitet, wurde aber mit dem Moment erfolgreich, als ein liebenswürdiges Geschenk der Firma Schott mich in den Besitz dickwandiger Röhren brachte. Um das Extrem einer starren nicht mitschwingungsfähigen Röhrenwand zu realisieren, stellte ich Versuche in einem in Asphalt eingebetteten Rohre an, welche das überraschende Ergebnis brachten, daß die Figurenbildung verlangsamt wurde, sonst

1) Wied. Ann. d. Phys. 5. S. 525—542. 1878.

aber zu genau den gleichen Guirlanden führte, wie ich sie in demselben Rohre, ehe es in Asphalt eingebettet war, erhalten hatte. Von der durch das Einbetten bezweckten völligen Ausschaltung der Wandschwingungen war also offenbar keine Rede, sondern nur eine Dämpfung erreicht, welche die Verlangsamung der Figurenbildung zur Folge hatte. Dieses Ergebnis macht die von Doersing aufgestellte Bedingung des auf Resonanz abgestimmten Rohres hinfällig, denn in dem vorliegenden Falle war Resonanz sicher nicht vorhanden, aber trotzdem die Äquidistanz der Figuren nicht beeinträchtigt und auch sonst konnte ich in Röhren, deren Längen durchaus nicht der Länge des tönenden Stabes angepaßt waren, keine Beeinträchtigung der Figurenbildung bemerken. Richtig bleibt indessen bei Doersing die Behauptung, daß das Rohr symmetrisch geklemmt sein müsse, denn bei unsymmetrischer Klemmung gerieten auch bei mir die Guirlanden stets schlechter. Nach obigem sah ich mich auch nicht mehr, wie Doersing, genötigt, einen Stempel aus leichtem Material zu verwenden, sondern fertigte diesen aus einer starken Messingscheibe an, die auf ein Messingrohr gelötet war, welches in einem langen Verschlußkorken eine feste Führung besaß. Die größere Stabilität dieser Stempeleinrichtung begünstigte die Figurenbildung merklich.

Besondere Aufmerksamkeit widmete ich einer schon von Doersing als richtig erkannten Versuchsbedingung, welche darin besteht, daß die Einwirkung der Schallquelle nur von kurzer Dauer sein darf, da sich sonst die Spitzen der Guirlanden bald verschieben. Um dieser Bedingung zu genügen, stellte ich die Stative mit dem Kundtschen Rohre auf ein mit Rollen versehenes Brett, welches auf dem Tische leicht hin und her gerollt werden konnte. Nach Ingangsetzen der Schallquelle wurde die Membran des Rohres mit dem tönenden Stab in Berührung gebracht, sofort nach Entstehen der Guirlanden wieder entfernt und so die alsbald auftretenden Störungen vermieden.

Zusammengefaßt stellte ich folgende Bedingungen für das Entstehen brauchbarer Kundtscher Staubfiguren fest: Verwendung symmetrisch geklemmter Röhren mit nicht zu geringer Wandstärke und stabilem Stempel, intensive kurz ein-

wirkende Schallquelle, Pulver von geeigneter Korngröße und Dichte. Unter Beachtung dieser Regeln führte ich meine Messungen in vielfacher Wiederholung und zur Kontrolle auch mit verschiedenen Schwingungszahlen aus. Tabelle 1 enthält eine in Chlorbenzol gewonnene Meßreihe; in ihr sind die Spitzenabstände, d. h. die Abstände zweier jeweils am schärfsten ausgeprägten Spitzen dividiert durch die Anzahl der dazwischenliegenden Figuren enthalten.

Tabelle 1.

Chlorbenzol.

Versuch Nr.	Spitzenabstand u. Figurenzahl	$\lambda/2$
1	52,4 : 4 =	13,100
2	65,5 : 5 =	13,100
3	39,3 : 3 =	13,100
4	65,5 : 5 =	13,100
5	26,2 : 2 =	13,100
6	26,4 : 2 =	13,200
7	26,4 : 2 =	13,200
8	52,7 : 4 =	13,175
9	39,4 : 3 =	13,133
10	52,4 : 4 =	13,100

Mittelwert: 13,131 cm

Temp. 17,0° C. Schwingungszahl 4364,8/Sec.

In Tab. 2 sind die Versuchsergebnisse zusammengestellt. Den aus isothermer und adiabatischer Kompressibilität K und K' errechneten Verhältnissen der spez. Wärmen sind diejenigen Werte zur Seite gestellt, welche sich aus der thermodynamisch begründeten Formel

$$\varkappa = \frac{K \sigma c_p}{K \sigma c_p - T \beta^2}$$

errechnen lassen, in welcher T die abs. Temperatur, β den kub. Ausdehnungskoeffizienten, K und σ isoth. Kompressibilität und Dichte, c_p die spez. Wärme bei konst. Druck bedeuten. Die so verschieden gewonnenen $\varkappa$ Werte stehen in guter Übereinstimmung. Die isoth. Kompressibilitäten für die mit * versehenen Substanzen sind den physik.-chem. Tabellen von Landolt-Boernstein entnommen, die der übrigen wurden, wie schon erwähnt, im hiesigen Institut bestimmt und werden von den betreffenden Herren gleichfalls demnächst veröffentlicht werden.

Tabelle 2.

Substanz	Formel	Dichte 20/4	Schallgeschw. in m/sec.	ad. Kompr. $K' \cdot 10^6$	Temp. Koeff. $\frac{dK'}{dT} \cdot 10^6$	$\varkappa = \frac{K}{K'}$	Temp. $T°C$	$\varkappa$ thermod. berechnet f. d. i. () angeg. Temp.
n. Hexan*	C_6H_{14}	0,6867	1111,7	119,55	—	1,313	21,0	1,329(20)
Nitromethan	$CH_3 - NO_2$	1,1414	1360,5	48,16	0,362	1,459	21,0	1,464(20)
Methylalkohol*	$CH_3 - OH$	0,7948	1143,2	97,46	0,724	1,240	19,0	1,223(20)
Amylalkohol*	$C_5H_{11} - OH$	0,8154	1269,8	77,08	0,167	1,183	20,0	1,185(20)
Aceton	C_3H_6O	0,7904	1189,4	90,67	0,272	1,341	20,5	1,345(20)
Paraldehyd	$C_6H_{12}O_3$	0,9957	1202,4	70,51	0,440	1,301	21,5	—
Chlorbenzol	C_6H_5Cl	1,1069	1315,4	52,78	0,300	1,347	17,0	1,365(20)
Nitrobenzol	$C_6H_5 - NO_2$	1,2022	1506,1	37,08	—	1,266	17,5	1,310(18)
Anilin	$C_6H_5 - NH_2$	1,0219	1675,7	35,34	0,004?	1,279	20,8	1,288(20)
Äthylbenzol	$C_6H_5 - (CH_3)_2$	0,8683	1351,0	63,94	0,400	1,309	20,0	1,284(20)
Toluol*	$C_6H_5 - CH_3$	0,8648	1327,2	66,56	0,342	1,378	20,5	1,370(20)
o. Nitrotoluol	$C_6H_4(NO_2) - CH_3$	1,1640	1482,0	39,65	0,200	1,275	20,5	—
o. Toluidin	$C_6H_4(NH_2) - CH_3$	0,9996	1644,8	37,50	—	1,213	21,0	1,260(20)
m. Toluidin	$C_6H_4(NH_2) - CH_3$	0,9888	1602,4	39,96	—	1,197	21,6	—
m. Kresol	$C_6H_4(OH) - CH_3$	1,0347	1492,5	44,02	0,107	1,145	21,5	1,175(20)

Tabelle 3.

Substanz	Formel	$\varkappa = \frac{K}{k}$	$\varkappa$ thermod. berechnet f. d. i. () angeg. Temp.
Methan	CH_4	1,32*	—
Äthan	C_2H_6	1,22*	—
Propan	C_3H_8	1,15*	—
Butan	C_4H_{10}	1,118*	—
Schw. Kohlenstoff	CS_2	—	1,598(18)
Chloroform	$CHCl_3$	—	1,492(18)
Äthylalkohol	$C_2H_5 - OH$	—	1,199(20)
Benzol	C_6H_6	—	1,456(20)

Betrachtet man $\varkappa$ als Funktion der Atomzahl in denjenigen Verbindungen, in denen diese ohne wesentliche Änderung der Atomzusammensetzung und Atombindung variiert, so ergibt sich folgendes: Die Abnahme, welche $\varkappa$ von Methan bis Butan (vgl. Tab. 3) mit wachsender Atomzahl erfährt, wird mit dem Eintritt in die flüssige Phase, wie Hexan zeigt, unterbrochen, indem $\varkappa$ hier plötzlich einen wesentlich höheren Wert annimmt, nun aber offenbar wieder mit wachsender Atomzahl abnimmt, denn geht man jetzt vom Hexan zum Aceton, einer Verbindung mit kleinerer Atomzahl, so ist hier die Zunahme von $\varkappa$ durch die Abnahme der Atomzahl bewirkt, nicht aber durch den Eintritt des Sauerstoffes, da, wie unten gezeigt werden wird, Substitutionen gegenteilig wirken. Ebenso ist die weitere Zunahme von $\varkappa$ im Nitromethan durch die weitere Abnahme der Atomzahl trotz der entgegengesetzt wirkenden Substitution durch die Nitrogruppe bewirkt. Die Abnahme von $\varkappa$ mit wachsender Atomzahl zeigt sich ferner im Vergleich von Methyl — Äthyl (vgl. Tab. 3) — und Amylalkohol, sowie im Vergleich von Toluol und Äthylbenzol. Für Paraldehyd ist $\varkappa$ wohl wegen der ähnlichen Atomzahl nur wenig kleiner, wie für Hexan. Betrachtet man $\varkappa$ als Funktion der Atomzusammensetzung, so beobachtet man eine Abnahme, wenn fett- oder aromatisch gebundener Wasserstoff substituiert wird. In Nitro-, Amino- und Hydroxylderivaten erfährt $\varkappa$ eine starke Abnahme; für die im Methyl-, Äthyl- und Amylalkohol gegebenen Hydroxylderivate ist es kleiner, wie bei allen anderen acyklischen Stoffen, auch solchen, die eine wesentlich größere

Atomzahl haben. Bei den cyklischen Verbindungen bemerkt man, vom Benzol (vgl. Tab. 3) ausgehend, ein abnehmendes $\varkappa$ in den Derivaten. So erfährt $\varkappa$ beim Chlorbenzol eine Abnahme, ebenso beim Toluol, wo eine Seitenkette begonnen wird, deren Verlängerung im Äthylbenzol, wie oben erwähnt, eine weitere Abnahme von $\varkappa$ bedingt. Die durch die eben erwähnten Substitutionen verursachten Verminderungen werden aber weit übertroffen in den kernsubstituierten Nitro-, Amino- und Hydroxylderivaten, wie es zunächst Nitrobenzol und Anilin zeigen, für welche $\varkappa$ niedriger ist, wie für Chlorbenzol, Toluol und Äthylbenzol. Die starke Abnahme durch die NO_2-, MH_2- und OH-Gruppe zeigt sich weiter, vom Toluol ausgehend im o. Nitrotoluol, den beiden Toluidinen und im m. Kresol. Zusammenfassend kann man also behaupten: mit wachsender Atomzahl nimmt $\varkappa$ innerhalb ein und derselben Phase ab, ebenso, wenn fett- oder aromatisch gebundener Wasserstoff substituiert wird und zwar besonders, wenn dies durch die Gruppen NO_2, NH_2 und OH geschieht. Nitromethan, dessen großes $\varkappa$ dem zu widersprechen scheint, läßt sich mit Methan wegen der verschiedenen Phasen nicht vergleichen, indem im Nitromethan der Übergang zur flüssigen Phase die entgegengesetzte Wirkung wie die NO_2-Gruppe ausübt; indessen scheint ein Vergleich mit Chloroform und Schwefelkohlenstoff (vgl. Tab. 3) die obige Regel zu bestätigen. Zur Bekräftigung der oben aufgestellten Behauptung müßten noch eine größere Zahl verschiedenartig substituierter Derivate der cyklischen und acyklischen Kohlenwasserstoffe untersucht werden, was nach dem Vorhergehenden nicht mehr schwierig ist.

Zum Schlusse möchte ich nicht versäumen, Herrn Geheimrat Himstedt für die rege Anteilnahme an der vorliegenden Arbeit aufs wärmste zu danken.

Freiburg i. Br., Physik. Institut, 29. Februar 1924.

(Eingegangen 11. August 1924.)

7. *Über das kontinuierliche Wasserstoffspektrum; von Agate Carst.*

(Gekürzte Münchner Dissertation.)

In mehreren Arbeiten weist J. Stark[1]) zwei kontinuierliche Wasserstoffspektren nach:

1. Das „blauviolette", das in der positiven Säule auftritt, sich von Blaugrün bis ungefähr 2300 Å.-E. erstreckt und das Stark dem „Molekülquantenpaar" zuordnet.

2. Das „ultraviolette", das er im Licht des Kanalstrahls findet. Es reicht von ungefähr 4000 Å.-E. bis jenseits 2300 Å.-E. und wird von Stark dem „Atomquantenpaar" zugeordnet.

Dieses zweite Spektrum interessiert vom Standpunkt der Bohrschen Theorie. Nach dieser muß sich an jede Seriengrenze ein kontinuierliches Spektrum anschließen, wie es für die Balmerserie vom Wasserstoff in den Spektren der Sonnenprotuberanzen und Planetennebel als Emissionsspektrum[2]) und in den Spektren mehrerer Wasserstoffsterne als Absorptionsspektrum[3]) gefunden wurde. In Laboratoriumsversuchen hat J. Holtsmark[4]) ein analoges Spektrum, das sich an das Ende der Hauptserie der Alkalien anschließt, gefunden. Da das „ultraviolette" Wasserstoffspektrum Starks ungefähr am Ende der Balmerserie einsetzt, glaubte man, auch hier das Bohrsche Atomspektrum vor sich zu haben.

Der Schwärzungsverlauf dieses Spektrums weicht aber erheblich von dem der Sternspektren und besonders von dem

---

1) J. Stark, Ann. d. Phys. 52. S. 221, 255. 1917; J. Stark, M. Görcke u. M. Arndt, Ann. d. Phys. 54. S. 61. 1917; J. Stark, Ann. d. Phys. 54. S. 111. 1917.

2) J. Evershed, Phil. Trans. (A) 197. S. 399. 1901; W. H. Wright, Lick Observatory Bulletin Nr. 291. 1917.

3) W. Huggins, Atlas of Representative Stellar Spektra. S. 85. 1899 J. Hartmann, Phys. Zeitschr. 18. S. 429. 1917.

4) J. Holtsmark, Phys. Zeitschr. 20. S. 88. 1919.

des Alkalispektrums ab. Es steigt von 4000 A.-E. allmählich an, bis zu einem Maximum bei 2500 Å.-E., um dann wieder abzunehmen, während bei den übrigen Spektren die Stärke der Schwärzung sich stetig an die der Serie anschließt und allmählich geringer wird. Deshalb schien es nicht zwecklos, die Versuche Starks zu wiederholen.

Es wurde die gleiche Methode angewandt, die Stark benutzt, nämlich die, im Entladungs- und Beobachtungsraum voneinander verschiedene Gase zu verwenden, um so die Spektren voneinander zu trennen, die die bewegten Kanalstrahlteilchen einerseits und die von diesen getroffenen, ruhenden Gasteilchen anderseits aussenden. Bekanntlich besteht der Kanalstrahl in der Hauptsache aus Atomen, das ruhende Gas dagegen aus Molekeln; man hat also durch diese Methode ein Mittel, das Atomspektrum vom Molekülspektrum zu unterscheiden.

Die Versuchsanordnung unterschied sich von der Starks vor allem dadurch, daß versucht wurde, durch eine andere Form der Kathode und Verwendung anderer Pumpen eine möglichst gute Gastrennung zu erreichen. Während Stark im Entladungs- und Beobachtungsraum mit je einer rotierenden Gaedepumpe pumpt, wurden hier die Gase beider Räume innerhalb der Kathode mit zwei Glasdiffusionspumpen abgepumpt. Es wurden zwei Kathoden verwandt, die folgende Form enthielten: Kathode I bestand aus einem zylindrischen Eisenkern von 10 cm Länge und 4 cm Durchmesser; der Kanal hatte einen Durchmesser von 1,5 mm. Durch eine seitliche Bohrung wurde das Gas abgepumpt (vgl. Fig. 1). Auf der, dem Entladungsrohr zugewandten Seite war die Kathode mit Aluminium plattiert. Kathode II bestand aus einem Messingrohr von 3 cm Länge. Darin war ein Messingrohr eingelötet, in den der Länge nach ein Schlitz von 3 mm Höhe und 0,3 mm Weite gefräst war. Seitlich waren zwei Pumpensätze eingebohrt. Das Messingrohr war mit einem Kühlmantel umgeben. Fig. 2a zeigt den Längsschnitt durch die Kathode, Fig. 2b den Querschnitt. —

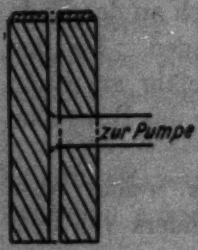


Fig. 1.

Das Entladungsrohr wurde mittels weißen Siegellacks auf

diese Kathoden aufgekittet. Das Beobachtungsrohr bestand aus einem kurzen Messingrohr, das auf die Kathoden aufgelötet war. Dicht hinter der Kathode befand sich ein seitlicher, kurzer Ansatz, der mit einer Quarzplatte verschlossen war, durch den das Licht in den Spektrographen gelangte. Das Rohr wurde mittels zweier Glasdiffusionspumpen, die parallel

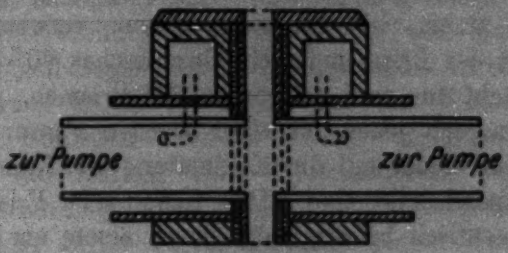


Fig. 2a.

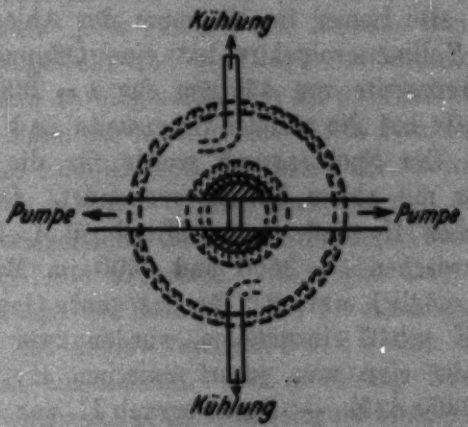


Fig. 2b.

geschaltet waren und wie oben beschrieben in der Kathode wirkten, ausgepumpt. Als Vorpumpe für die Diffusionspumpen diente eine rotierende Gaedepumpe, dieser als Vorpumpe eine rotierende Kapsel-Ölpumpe. Zwischen Diffusionspumpen und Rohr wurde mit Kältemischung gekühlt. Der Druck im Rohr wurde durch ein McLeodsches Manometer gemessen. Es wurde Durchströmungsmethode angewandt.

Der Wasserstoff wurde in einem Kippschen Apparat aus Zink und Schwefelsäure gewonnen und zum Trocknen über

Phosphorpentoxyd geleitet. Der Stickstoff, der als zweites Gas diente, wurde einer Bombe entnommen.

Als Stromquelle wurde ein Klingelfußinduktur mit Gasunterbrecher benutzt. Die Spannung wurde mit Funkenstrecke gemessen.

Es wurden zwei Quarzspektrographen verwandt. Spektrograph I war ein Zweiprismenspektrograph von Steinheil, der sowohl mit einem, wie mit zwei Prismen verwendet werden kann. Eins der Prismen ist ein Cornusches 60°-Prisma, das andere besteht aus zwei getrennten 30°-Prismen. Die beiden Halbprismen sind jedes auf einer eigenen Fassung befestigt, die ihrerseits wieder auf die Kollimator- bzw. Kameraobjektivfassung aufgeschraubt sind. Das Cornusche Prisma ist auf einem Prismentisch befestigt, der durch einen, am Kameraarm angebrachten Mitnehmer beim Drehen des Armes so mitbewegt wird, daß er den halben Armwinkel beschreibt, der Mittelstrahl die Prismen also immer im Minimum der Ablenkung durchläuft. Das Kollimatorobjektiv hat eine Öffnung von 75 mm und eine Brennweite von 450 mm für $\lambda = 2680$ Å.-E. Das Kameraobjektiv hat die gleiche Brennweite und eine Öffnung von 80 mm. Der Spektrograph wurde für die vorliegenden Versuche nur mit einem Prisma verwendet. Die Dispersion betrug zwischen H_β und H_γ im Mittel 60 Å.-E. pro Millimeter und zwischen $\lambda = 3600$ und 3400 im Mittel 30 Å.-E. Da es nicht möglich war, ihn für das ganze Gebiet $\lambda = 5000$ bis 2200 Å.-E. scharf einzustellen, wurden zwei Einstellungen verwendet; die eine war scharf zwischen H_β und H_γ, die andere bei 3600 Å.-E. — Spektrograph II war ein Prismenspektrograph mit gewöhnlichen Quarzlinsen und einem Cornuprisma. Das Öffnungsverhältnis beträgt 1:5. Die Dispersion betrug zwischen $\lambda = 3600$ und 3400 Å.-E. im Mittel 60 A.-E. pro Millimeter und für $\lambda = 2400$ bis 2300 Å.-E. im Mittel 20 Å.-E. pro Millimeter. Er war scharf eingestellt für das ganze Ultraviolett. Es wurden „Hauffextrarapid"-Platten benutzt, für Aufnahmen im Sichtbaren gelegentlich „Hauff ultrarapid". — Der Strahl wurde transversal anvisiert.

Zum Vergleich des Kanalstrahlspektrums mit dem der positiven Säule diente ein Quarzgeißlerrohr. Da die in Glas eingeschmolzenen Aluminiumelektroden in das Rohr eingekittet

werden mußten, blieb das Rohr dauernd an der Pumpe. Auch hier wurde Durchströmungsmethode angewandt.

Die erhaltenen Spektogramme wurden mit einem Hartmannschen Mikrophotometer ausphotometriert. Die Spektrogramme zeigten trotz der Kühlung als Verunreinigung stets die Hg-Linie 2536. Auch die Hg-Linien 3131 und 4358 waren meist sichtbar. Die Verunreinigung durch Quecksilber war der Untersuchung nicht hinderlich, weil ein kontinuierliches Quecksilberspektrum in merklicher Intensität nicht auftrat, wie auch durch die Aufnahmen von Wasserstoffkanalstrahlen in Stickstoff bewiesen wurde. Hingegen waren die Hg-Linien als Marken beim Photometrieren sehr bequem. Andere Verunreinigungen konnten nicht festgestellt werden.

Nachdem durch Vorversuche mit einem Kanalstrahlrohr mit Siebkathode das Vorhandensein eines kontinuierlichen Spektrums nachgewiesen war, wurde zunächst die Güte der Anordnung geprüft. Dies geschah auf folgende Weise: Die Pumpen wurden angestellt und die Drucke im Entladungs- und Beobachtungsraum so eingestellt, wie sie während der Aufnahmen sein sollten. Dann wurde die Gaszufuhr in dem einen Raum abgestellt — die Pumpen und die Gaszufuhr im andern blieben dabei natürlich in Gang — und nachdem sich ein stationärer Zustand herausgebildet hatte, wurde der Druck in diesem Raum am Mc Leod abgelesen. Es ergab sich, daß für die gewählten Drucke bei Kathode I die Verunreinigung des einen Gases durch das andere zwischen 2 und 4 Proz. betrug. Diese Trennung war ausreichend. Die gewählten Drucke im Entladungsraum entsprachen einer angelegten Spannung von 25000 bis 40000 Volt. Starks Versuche waren bei Spannungen von 800—8000 Volt eff. gemacht. Für die hierzu nötigen Drucke reichte die Trennung von Kathode I nicht aus. Deshalb wurde für Aufnahmen in diesem Spannungsbereich Kathode II verwandt. Die Güte der Trennung entsprach der von Kathode I für niedrige Drucke.

Mit dieser Versuchsanordnung wurden folgende Spektren aufgenommen:

1. Wasserstoffkanalstrahlen in Wasserstoff,
2. Wasserstoffkanalstrahlen in Stickstoff,
3. Stickstoffkanalstrahlen in Wasserstoff,

bei Entladungsspannungen von 5000—10000 Volt und 25000 bis 40000 Volt und Drucken im Beobachtungsraum von 0,01 bis 0,07 mm Hg. Die Expositionszeiten betrugen für 1. und 3. zwischen 10 und 20 Stunden, für 2. bis zu 35 Stunden.

Zum Vergleich wurden Aufnahmen in der Kapillare und in der positiven Säule eines Quarzgeißlerrohres gemacht.

Das Ausphotometrieren der Platten geschah nur, um rein qualitative Vergleiche anstellen zu können. Von vornherein wurde auf eine Umrechnung von Schwärzungen in Intensitäten verzichtet. Das Spektrum umfaßt nämlich einen Intervall von ungefähr 2000 Å.-E. In diesem Bereich kann die Empfindlichkeit der Platte nicht als konstant vorausgesetzt werden und man müßte spektral zerlegte und geeichte Intensitätsmarken verwenden. Trotzdem würde das Ergebnis die dafür aufgewandte Zeit nicht gelohnt haben. Wie sich nämlich herausstellte, ist die langwellige Grenze des Spektrums mit dem Druck veränderlich, und die kurzwellige Grenze verschiebt sich bei längeren Expositionszeiten nach kürzeren Wellen hin, ein Zeichen dafür, daß es sich nicht um das wirkliche Ende des Spektrums handelt, sondern um die Stelle, wo die Absorption des Quarzes einerseits und die völlige Unempfindlichkeit der photographischen Platte andererseits beginnt. Es wäre daher im Rahmen der vorliegenden Untersuchung nicht möglich gewesen, den wahren Intensitätsverlauf des Spektrums festzustellen.

Es ergab sich:

1. Das kontinuierliche Wasserstoffspektrum trat auf, wenn

a) Wasserstoffkanalstrahlen in Wasserstoff verliefen,

b) wenn Stickstoffkanalstrahlen in Wasserstoff verliefen.

Es trat nicht auf, wenn Wasserstoffkanalstrahlen in Stickstoff verliefen.

2. Der Schwärzungsverlauf war für 1a und 1b der gleiche und stimmte auch mit dem des kontinuierlichen Geißlerrohrspektrums überein. Hierbei ist zu bemerken, daß es sich nur um eine rohe Abschätzung handelt, da die Aufnahmen nicht alle auf der gleichen Platte gemacht werden konnten und die Schwärzungen oft in verschiedenen Schwärzungsbereichen lagen. Fig. 3 zeigt zwei Schwärzungskurven. Die durch Kreuze markierten Punkte beziehen sich auf die positive Säule, die durch

Kreise markierten Punkte auf Aufnahmen von Wasserstoffkanalstrahlen in Wasserstoff bei 30000 Volt und einem Druck im Beobachtungsraum von 0,05 mm.

3. Es war wegen der Überlagerung des Viellinienspektrums schwierig, den genauen Anfang des Spektrums festzustellen. Jedenfalls lag er zwischen H_β und H_γ, so daß H_γ, H_δ und H_ε deutlich auf dem kontinuierlichen Hintergrund sichtbar waren. Auch schien es, als ob er sich bei höheren Drucken im Beobachtungsraum etwas nach längeren Wellen hin verschob, doch konnte das bei der geringeren Variation der Drucke nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Daß eine solche Verschiebung in der Tat stattfindet, wurde gewiß durch ein Spektrogramm, das mir Herr Geheimrat Wien zur Verfügung stellte. Diese Aufnahme wurde mit Wasserstoffkanalstrahlen von 30000 Volt bei einem Wasserstoffdruck von 1 mm im Beobachtungsraum gemacht und zeigte das kontinuierliche Spektrum besonders stark. Es reichte auf der langwelligen Seite mit großer Intensität über H_β hinaus. Bei einer anderen Aufnahme ging der Druck bis zu 7,5 mm. Hier reichte das kontinuierliche Spektrum bis in die Nähe von H_α.

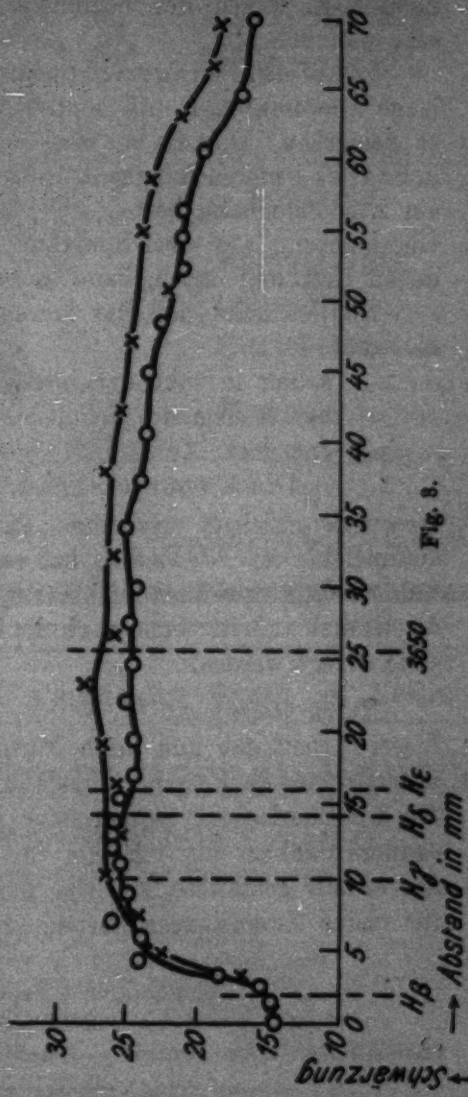


Fig. 8.

4. Das kurzwellige Ende des Spektrums war, wie bereits erwähnt, nur ein scheinbares. Die Schwärzung nimmt jenseits 2300 A.-E. wegen der beginnenden Absorption des Quarzes sehr plötzlich ab.

5. Auf dem Wienschen Spektrogramm ist bei der Wellenlänge $\lambda = 4000$ Å.-E. ein deutliches Minimum der Schwärzung zu bemerken. Dies ist die Wellenlänge, bei der das Spektrum in Starks Untersuchungen aufhört. Es ist möglich, daß hier ein Zusammenhang besteht. Ob das Minimum durch teilweise Überlagerung von zwei Spektren bewirkt wird, die verschiedenen Ursprung haben, kann nicht entschieden werden.

Die Tatsache, daß das kontinuierliche Spektrum im Kanalstrahl

a) nur in ruhender Intensität auftritt,
b) mit dem des Geißlerrohrs übereinstimmt,
c) seinen Anfang im Sichtbaren hat, der mit dem Druck veränderlich ist,

lassen es gesichert erscheinen, daß sein Träger das Wasserstoffmolekül ist. Jedenfalls hat es mit dem Bohrschen kontinuierlichen Spektrum nichts zu tun. Es ist möglich, daß dieses erst auftritt, wenn auch die höheren Glieder der Balmerserie erregt werden.

Herrn Geheimrat W. Wien, der mir die Anregung zu dieser Arbeit gab und ihren Fortgang durch viele Ratschläge unterstützte, danke ich vielmals für sein reges Interesse, sowie für die Überlassung einiger dazu notwendiger Apparate. Besonders dankbar bin ich ihm für die Liebenswürdigkeit, mit der er mir gestattete, ein von ihm gemachtes Spektrogramm für meine Zwecke auszuwerten.

(Eingegangen 5. September 1924.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Verlag

Lehrb

Jena

1924. № 23.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 75.

1. *Zur Quantenstatistik des Bohrschen Atommodells;*

von Max Planck.

Bekanntlich lassen sich alle für den thermischen Zustand eines Körpers charakteristischen Größen auf eine einzige thermodynamische Funktion: die sogenannte Zustandssumme

$$Z = \sum e^{-\frac{E}{kT}} \tag{1}$$

zurückführen, deren Logarithmus, mit der Temperatur T multipliziert, den Ausdruck der freien Energie liefert:

$$F = -kT \log Z. \tag{1a}$$

Dabei bedeutet E die Energie des Körpers in irgendeinem quantenmäßig möglichen Zustand, und die Summation ist über alle verschiedenen Zustände des Körpers zu erstrecken. Faßt man die Summenglieder, welche zu einem bestimmten Wert der Energie E gehören, zusammen, und charakterisiert den betreffenden Wert von E durch die Ordnungszahl n, so kann man auch schreiben:

$$Z = \sum P_n \cdot e^{-\frac{E_n}{kT}}, \tag{2}$$

wobei P_n die Anzahl der verschiedenen Zustände des Körpers bezeichnet, welche die nämliche Energie E_n besitzen. Diese Zahl bildet das „statistische Gewicht" oder die „thermodynamische Wahrscheinlichkeit" der Energie E_n. Ihr Logarithmus ergibt die Entropie des Körpers bei der Energie E_n.

Nun hat sich bei der Quantenstatistik eines einzelnen Bohrschen Wasserstoffatoms, für welches die Energie der Ordnungszahl n:

$$\varepsilon_n = -\frac{2\pi^2 \mu \eta^4}{n^2 h^2} = -\frac{K}{n^2} \tag{3}$$

(μ Masse, η absoluter Betrag der Ladung des Elektrons) die eigentümliche Schwierigkeit ergeben, daß die Zustandssumme des Atoms, von $n = 1$ bis $n = \infty$ erstreckt, eine divergierende Reihe darstellt, und es frägt sich, wie dieser Schwierigkeit zu begegnen ist.

Schon N. Bohr hat auf diesen Umstand hingewiesen[1], sich aber dabei auf die Bemerkung beschränkt, daß eine Summierung über n von 1 bis ∞ nur dann statthaft ist, wenn der für das Atom verfügbare Raum unendlich groß ist, und daß auch die Anwesenheit freier Elektronen in Betracht gezogen werden muß.

Näher ist auf diesen Punkt K. Herzfeld[2] eingegangen, indem er annahm, daß die Bewegungen des Elektrons begrenzt sind durch eine kugelförmige, den Atomkern als Mittelpunkt umgebende feste Hülle mit dem Radius R_0, und damit zu wohl brauchbaren Resultaten gelangte. Indessen ist dabei der Umstand nicht ganz befriedigend, daß über die Größe von R_0, von welcher der Wert der Zustandssumme mit abhängt, nichts weiter bekannt ist, als daß sie von der Größenordnung der freien Weglänge der Atome ist und einen gewissen Mittelwert darstellt, über den sich so lange nichts aussagen läßt, als man nichts näheres über die Wirkungen eines Zusammenstoßes mit einem Nachbaratom auf das kreisende Elektron weiß. Auch sieht man nicht recht ein, wieso ein Nachbaratom das System der stationären Bahnen des Elektrons merklich beeinflussen kann, da es doch elektrisch neutral ist, und da unter der unbegrenzt großen Anzahl von möglichen Quantenbahnen, die nach allen Richtungen um ein Atom laufen, nur äußerst wenige in der unmittelbaren Nähe eines Nachbaratoms vorübergehen.

Von einer anderen Seite her hat neuerdings in einer inhaltreichen Arbeit R. Becker[3] die Frage behandelt. Nach ihm wird die Konvergenz der Zustandssumme nicht durch eine Begrenzung der Anzahl n der Summenglieder erzwungen, sondern durch die Einführung besonderer statistischer Gewichte, welche den einzelnen Summengliedern als Koeffizienten beigegeben werden und welche bei unbegrenzt wachsendem n verschwindend kleine Werte annehmen. Freilich gelangt man dann zu der bedenklichen Folgerung, daß die

1) N. Bohr, Abhandlungen über Atombau, übersetzt von H. Stintzing, (Vieweg & Sohn) 1921, S. 150. (Unveröffentlichte Arbeit aus dem Jahre 1916.)

2) K. Herzfeld, Ann. d. Phys. 51. S. 261. 1916.

3) R. Becker, Zeitschr. f. Phys. 18. S. 325. 1923.

statistischen Gewichte, die sich doch auf ein einzelnes Atommodell beziehen müßten, vom spezifischen Volumen des Gases abhängen, — ein Umstand, der auch in der erwähnten Arbeit als höchst bemerkenswert und als eine erhebliche Einschränkung des „a priori"-Charakters der statistischen Gewichte bezeichnet wird. Ganz umgangen wird die Berechnung der Zustandssumme in einer Arbeit von E. Fermi[1]), der zur Bestimmung der Entropie eine rein thermodynamische Methode benutzt.

In der folgenden Notiz beabsichtige ich zu zeigen, wie man auf direktem Wege den Wert der Zustandssumme (1) und damit die freie Energie (1a) des Gases ohne jede Unbestimmtheit berechnen kann, wenn man das nämliche Verfahren einschlägt, welches ich bei anderer Gelegenheit[2]) zur Berechnung der freien Energie eines idealen Gases mit unveränderlichen Atomen benutzt habe.

I.

Als Vorbereitung für das Folgende berechnen wir zunächst den Ausdruck der Zustandssumme für denjenigen Zustandsraum, welcher gebildet wird von einem einzigen Atom mit ruhendem positiven Kern, im Volumen V bei der Temperatur T. Dann ist die Zustandssumme:

$$z = \sum e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \tag{4}$$

zu erstrecken über alle quantenmäßig möglichen verschiedenen Zustände des Atoms, oder, da der Kern fest liegt, über alle möglichen Zustände (Lagen und Geschwindigkeiten) des Elektrons. Die Energie ε des Atoms kann negative oder positive Werte annehmen. Im ersteren Fall bewegt sich das Elektron auf einer Ellipse, dann ist ε der Quantenbedingung (3) unterworfen; im zweiten Fall ist die Bahn des Elektrons hyperbolisch, dann ist ε als stetig veränderlich anzusehen. Wir zerlegen daher die Zustandssumme z in die beiden den positiven und den negativen ε entsprechenden Teile, und unterteilen außerdem den zweiten Teil noch einmal, indem wir setzen:

$$z = z_1 + z_2 + z_3. \tag{5}$$

1) E. Fermi, Zeitschr. f. Phys. 26. S. 54. 1924.
2) Theorie der Wärmestrahlung, 5. Aufl. § 162. 1923.

Es soll also umfassen:

$$(6)\quad \begin{cases} z_1 \text{ die Werte } \infty > \varepsilon > 0 \\ z_2 \quad " \quad\quad " \quad 0 > \varepsilon > -\varepsilon' \\ z_3 \quad " \quad\quad " \quad -\varepsilon' > \varepsilon > -\infty . \end{cases}$$

Dabei wählen wir ε' so, daß

$$(7)\qquad \frac{\eta^2}{R} << \varepsilon' << kT,$$

wo R eine beliebige Strecke von der Größenordnung $\sqrt[3]{V}$ bedeutet. Natürlich ist diese Festsetzung nur dann möglich, wenn

$$(8)\qquad R >> \frac{\eta^2}{kT} \quad \text{oder} \quad V >> \left(\frac{\eta^2}{kT}\right)^3,$$

eine Bedingung, die in allen praktischen Fällen als erfüllt anzusehen ist.

Wir berechnen nun nach der Reihe die Summen z_1, z_2, z_3. Nach den eingeführten Annahmen lassen sich die beiden ersten Summen als Integrale schreiben. Da das Elektron drei Freiheitsgrade besitzt, so ist die Größe eines Elementargebiets h^3, und wir erhalten zunächst:

$$(9)\qquad z_1 = \int \frac{d\sigma}{h^3} \cdot e^{-\frac{\varepsilon}{kT}},$$

$$(10)\qquad \text{wo } d\sigma = \mu^3 \cdot q^2\, dq\, d\Omega_q \cdot r^2\, dr\, d\Omega_r,$$

$$(11)\qquad \varepsilon = \frac{\mu}{2} q^2 - \frac{\eta^2}{r},$$

während q die Geschwindigkeit, r die Entfernung des Elektrons vom Kern, $d\Omega_q$ den räumlichen Öffnungswinkel der Geschwindigkeiten, $d\Omega_r$ den der Radiivektoren bedeutet. Führen wir ε statt q als Integrationsvariable ein, so ergibt sich:

$$(12)\quad z_1 = \frac{\sqrt{2}\,\mu^3}{h^3} \cdot \iiint\int e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \sqrt{\varepsilon r^2 + \eta^2 r}\, r\, dr\, d\varepsilon \cdot d\Omega_r\, d\Omega_q .$$

Die Integration über r ist von $r = 0$ bis zu $r = r_0$, der Entfernung des Kerns vom Schnittpunkt des Elementarkegels $d\Omega_r$ mit der Oberfläche des Raums V, zu erstrecken. Die Integrationen über die beiden Elementarkegel $d\Omega_r$ und $d\Omega_q$ ergeben $16\pi^2$. Endlich ist über ε von 0 bis ∞ zu integrieren.

Da zum Werte des Integrals nur diejenigen Werte von r merklich beitragen, welche von der Größenordnung R sind, und nur diejenigen Werte von ε, welche von der Größenordnung kT sind, so kann man wegen (8) sich auf die Berücksichtigung der Werte $r\varepsilon >> \eta^2$ beschränken, und die Quadratwurzel reduziert sich auf $r\sqrt{\varepsilon}$. Dann ist die Integration leicht auszuführen und ergibt:

$$z_1 = (2\pi\mu kT)^{3/2} \cdot \frac{V}{h^3}. \tag{13}$$

Den Ausdruck von z_2 kann man ebenfalls aus (12) ableiten, dadurch, daß man darin gemäß (7) die Exponentialfunktion durch 1 ersetzt. Dagegen ist die Integration über r insofern verwickelter, als die obere Grenze von r nur für diejenigen Richtungen des Elementarkegels $d\Omega_r$ gleich r_0 ist, für welche $r_0 < -\eta^2/\varepsilon$. Denn die Wurzel im Integranden muß reell sein, d. h. die Entfernung r muß von einer Ellipsenbahn mit der Energie ε erreichbar sein. Ist also $r_0 > -\eta^2/\varepsilon$, so ist die obere Grenze von r gleich $-\eta^2/\varepsilon$ zu setzen.

In jedem Falle ist, da $\varepsilon < 0$:

$$z_2 < \frac{\sqrt{2\mu^3}}{h^3} \cdot \iiiint \eta\, r^{3/2}\, dr\, d\varepsilon \cdot d\Omega_r\, d\Omega_q,$$

wobei nun über alle Richtungen von 0 bis R integriert werden darf.

Dies ergibt:

$$z_2 < \frac{\sqrt{2\mu^3}}{h^3}\, \eta \cdot \frac{2}{5}\, R^{5/2} \cdot \varepsilon' \cdot 16\pi^2.$$

Schreibt man diese Ungleichung in der Form:

$$z_2 < \frac{12}{5\sqrt{\pi}} \cdot \left(\frac{\eta^2}{RkT}\right)^{5/2} \cdot \left(\frac{\varepsilon'}{kT}\right) \cdot (2\pi\mu kT)^{3/2} \cdot \frac{4/3\, R^3\pi}{h^3},$$

und vergleicht sie mit (7) und (13), so erkennt man, daß

$$z_2 << z_1. \tag{14}$$

Nun bleibt noch die Summe z_2 zu bestimmen übrig, welche die Werte von ε zwischen $-\varepsilon'$ und $-\infty$ umfaßt. In diesem Bereich müssen die quantenmäßig möglichen, durch (3) charakterisierten Werte ε_n als diskrete Größen behandelt werden. Außerdem ist zu beachten, daß eine bestimmte Energie ε_n im allgemeinen durch eine größere Anzahl ver-

schiedener quantenmäßig möglicher Zustände verwirklicht werden kann. Fassen wir also alle einem bestimmten n entsprechenden Summenglieder in ein einziges zusammen, so erhält z_2 die Form:

$$z_2 = \sum_{\varepsilon=-\varepsilon'}^{\varepsilon=\infty} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} = \sum_{n=0}^{n=n'} p_n \cdot e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}}, \tag{15}$$

wo nun p_n die Anzahl der Quantenzustände mit der Energie ε_n, das statistische Gewicht der Energie ε_n bedeutet. Die Ordnungszahl n' des Endgliedes der Summe, nach (3) gegeben durch:

$$n'^3 = \frac{K}{\varepsilon'}, \tag{16}$$

ist nach (7) von der Größenordnung:

$$n'^3 << \frac{K\sqrt[3]{V}}{\eta^3}. \tag{17}$$

Die Unterschiede, welche durch die Willkür bei der Festsetzung von ε' und n' in dem Werte von z_2 bedingt werden, sind von der Größenordnung von z_2 und daher klein gegen z_1 und z.

Es handelt sich nun noch um die Bestimmung des statistischen Gewichts p_n in (15). Für große Ordnungszahlen n, bei denen man ε_n als stetig veränderlich behandeln kann, ist p_n dadurch vollkommen bestimmt, daß die Anzahl der zwischen den Energien ε und $\varepsilon + d\varepsilon$ liegenden Quantenzustände gleich ist der Anzahl der auf dieses Intervall entfallenden Elementargebiete des Zustandsraumes, also nach (9) und (12):

$$p_n = \int \frac{d\sigma}{h^3} = \frac{\sqrt{2\mu^3}}{h^3} \cdot \iiiint \sqrt{\varepsilon r^3 + \eta^3 r}\, r\, dr\, d\varepsilon \cdot d\Omega_r\, d\Omega_q, \tag{18}$$

wenn nach (3) gesetzt wird:

$$d\varepsilon = \frac{2K}{n^3} \Delta n = \frac{2K}{n^3}. \tag{19}$$

In dem Integral (18) ist über r von $r = 0$ bis $r = -\eta^3/\varepsilon$ zu integrieren. Dies ergibt:

$$p_n = \frac{\sqrt{2\mu^3}}{h^3} \cdot \frac{\pi \eta^6}{16\sqrt{-\varepsilon^5}} \cdot d\varepsilon \cdot 16\pi^2$$

oder nach (3) und (19):

$$p_n = \pi^2.$$

gültig für $n >> 1$. Zur Bestimmung von p_n für mittlere Ordnungszahlen n reicht die klassische Statistik nicht aus. Hier müssen Quantenregeln einsetzen, und diese ergeben, wie schon N. Bohr zeigte, den Wert[1]):

$$p_n = n \cdot (n+1), \tag{20}$$

welcher die vorige Beziehung mit einschließt.

Da $p_0 = 0$, so kann man die Zustandsumme (15) mit dem Gliede $n = 1$ beginnen und schreiben:

$$z_2 = \sum_{n=1}^{n=\infty} n(n+1) e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}}. \tag{21}$$

Die gesuchte Zustandssumme z ergibt sich dann durch Addition von z_1 und z_2, zerfällt also in zwei Teile, von denen der erste die Zustände des „freien", der zweite die des „gebundenen" Elektrons umfaßt.

II.

Nunmehr wollen wir die Zustandssumme bilden für ein Elektron im Volumen V, wenn sich in diesem Volumen statt eines einzigen eine große Anzahl N positiver Kerne unregelmäßig verteilt in festen gegebenen Lagen befinden. Doch soll der Größenordnung von N eine Schranke dadurch gesetzt sein, daß, in Verschärfung von (8), die Bedingung gelten soll:

$$\frac{V}{N} >> \left(\frac{\eta^2}{kT}\right)^3. \tag{22}$$

Nur wenn diese Größenbeziehung erfüllt ist, kann gefolgert werden, daß das Elektron entweder frei oder an einen bestimmten Kern gebunden ist.

In der Zustandssumme:

$$\sum e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \tag{23}$$

hat man dann zu setzen:

$$\varepsilon = \frac{\mu}{2} q^2 - \frac{\eta^2}{r_1} - \frac{\eta^2}{r_2} - \ldots - \frac{\eta^2}{r_N}, \tag{24}$$

wenn $r_1, r_2, \ldots r_N$ die Entfernungen des Elektrons von den einzelnen Kernen bezeichnen.

---

1) Vgl. R. Becker, a. a. O. S. 331.

Auch hier summieren wir zunächst über die Glieder mit positivem ε und erhalten dann wieder wie im vorigen Abschnitt den Ausdruck z_1 in (13), ganz unabhängig von den Kernen. Sodann summieren wir über die negativen ε, zunächst von 0 bis $-\varepsilon'$, wobei angenommen ist:

$$\eta^2 \sqrt[3]{\frac{N}{V}} << \varepsilon' << kT. \tag{25}$$

Diese Summe ist klein gegen z_1, kann also vernachlässigt werden.

Endlich bleibt ε zu summieren von $-\varepsilon'$ bis $-\infty$. Für dieses Intervall muß wegen der ersten Ungleichung (25) eine der Entfernungen r in (24), etwa r_i, klein sein gegen $\sqrt[3]{\frac{V}{N}}$, d. h. das Elektron ist an den Kern i gebunden. Die übrigen r sind dann von der Größenordnung des mittleren Abstandes zweier benachbarter Kerne oder noch größer, so daß die entsprechenden Glieder in (24) verschwinden. Daher zerfällt dann bei der Summation in (23) über alle Raumgebiete des Elektrons die Zustandssumme in N Partialsummen, deren eine aus (23) erhalten wird, wenn man darin setzt:

$$\varepsilon = \frac{\mu}{2} q^2 - \frac{\eta^2}{r_i}.$$

Diese Partialsumme ist aber nichts anderes als die in (21) berechnete Zustandssumme z_2, wobei die Ordnungszahl n' des Endglieds der Summe nach (16) und (25) der Bedingung

$$n'^2 << \frac{K}{\eta^2} \sqrt[3]{\frac{V}{N}} \tag{26}$$

genügt, und die Addition aller N Partialsummen ergibt den Wert $N.z_2$, so daß die ganze Zustandssumme (23) eines im Volumen V zwischen N festliegenden Kernen beweglichen Elektrons den Wert erhält:

$$z_1 + N z_2. \tag{27}$$

Von den beiden Summanden umfaßt der erste wieder die Zustände des freien ($\varepsilon > 0$), der zweite die Zustände des gebundenen ($\varepsilon < 0$) Elektrons.

III.

Jetzt fragen wir nach der Zustandssumme (1) von N zwischen N festliegenden Kernen beweglichen Elektronen im Volumen V. Da in jedem bestimmten Zustand der Elektronen eine bestimmte Anzahl derselben, etwa P, frei, die übrigen $N-P$ gebunden sind, so berechnen wir zunächst die Zustandssumme für ein bestimmtes P und summieren dann von $P=0$ bis $P=N$. Mit jedem Zustand der P freien Elektronen kann jeder Zustand der $N-P$ gebundenen Elektronen kombiniert werden. Daher ist die gesuchte Zustandssumme gleich dem Produkt der Zustandssumme für die P freien und der Zustandssumme für die $N-P$ gebundenen Elektronen. Wir bilden zuerst die Zustandssumme der P freien Elektronen.

Wenn man bei der Ausführung der Summation zunächst über solche Zustände des Elektronensystems summiert, welche sich nur dadurch unterscheiden, daß ein einziges Elektron sich verschieden verhält, während alle übrigen Elektronen irgendwelche ganz bestimmte Zustände einnehmen, so erhält man den Ausdruck z_1 in (13), multipliziert mit der Zustandssumme der übrigen $P-1$ Elektronen, und die Fortsetzung dieses Verfahrens führt schließlich auf die Potenz z_1^P. Diese Größe stellt jedoch noch nicht die gesuchte Zustandssumme der P freien Elektronen vor, sondern ein Vielfaches derselben. Denn bei dem vorgenommenen Summationsverfahren ist jeder Zustand des Elektronensystems so oft gezählt worden, als sich die P Elektronen untereinander permutieren lassen.[1]) Die gesuchte Summe ist also:

$$\frac{z_1^P}{P!}$$

---

1) Es ist mir wohl bekannt, daß einige namhafte Physiker (z. B. P. Ehrenfest u. V. Trkal, Ann. d. Phys. 65. S. 609. 1921; E. Schrödinger, Phys. Zeitschr. 25. S. 41. 1924) diese Art der Rechnung beanstanden und die Division mit $P!$ als eine nachträgliche Einschleppung bezeichnen. Indessen vermag ich in dem eingeschlagenen Verfahren ebensowenig eine Inkonsequenz zu erblicken als darin, daß man bei der Berechnung der Anzahl der Permutationen von n Elementen, deren einige gleichartig sind, die Fakultät $n!$ nachträglich mit der Fakultät der Zahl der gleichartigen Elemente dividiert.

oder, wenn man die Stirlingsche Formel in der hier genügenden Annäherung benutzt:

$$\left(\frac{z_1 e}{P}\right)^P. \tag{28}$$

Was nun weiter die Zustandssumme der $N-P$ an ebensoviele Kerne gebundenen Elektronen betrifft, so ist zunächst zu bedenken, daß diese Elektronen in verschiedener Weise auf die N festliegenden Kerne verteilt sein können. Die Anzahl dieser Möglichkeiten ist, wie eine einfache Überlegung lehrt:

$$\frac{N!}{(N-P)!\,P!}.$$

Da ferner jeder Zustand irgendeines Elektrons mit jedem Zustand irgendeines anderen Elektrons kombiniert werden kann, so erhält man für die Zustandssumme aller gebundenen Elektronen mit Benutzung von (21):

$$\frac{z_2^{N-P} N!}{(N-P)!\,P!} = \frac{N^N}{P^P} \cdot \left(\frac{z_2}{N-P}\right)^{N-P}. \tag{29}$$

Hier ist selbstverständlich keine nachträgliche Division vorzunehmen, da bei dem angewandten Rechnungsverfahren jeder Zustand des Elektronensystems nur einmal gezählt wurde.

Die Multiplikation von (28) und (29) und nachfolgende Summation über P von 0 bis N ergibt schließlich die gesuchte Zustandssumme aller N beweglichen Elektronen:

$$\sum_{P=0}^{P=N} N^N \left(\frac{e z_1}{P^2}\right)^P \left(\frac{z_2}{N-P}\right)^{N-P}$$

oder, wenn wir die Konzentration der freien Elektronen

$$\frac{P}{N} = x \tag{30}$$

einführen, die wir wegen der Größe von P und N als stetig veränderlich ansehen können:

$$\int_0^1 N\,dx \cdot \left\{\left(\frac{e\zeta}{x^2}\right)^x \left(\frac{z_2}{1-x}\right)^{1-x}\right\}^N, \tag{31}$$

wobei zur Abkürzung nach (13) gesetzt ist:

$$\zeta = \frac{z_1}{N} = (2\pi\mu kT)^{3/2} \cdot \frac{V}{h^3 N}. \tag{32}$$

Der Wert des Ausdrucks hinter dem Integralzeichen in (31) besitzt wegen der Größe des Exponenten N die Eigentümlichkeit, daß er ein sehr steiles Maximum besitzt, und zwar für denjenigen Wert c_1 der Konzentration x, der sich aus der Gleichung ergibt[1]):

$$\frac{c_1^2}{1-c_1} = \frac{\zeta}{z_2}. \tag{33}$$

Dieses Maximum ist so steil, daß der Wert des ganzen Integrals (31), also die gesuchte Zustandssumme der N zwischen N festen Kernen beweglichen Elektronen, sich bis auf verschwindend kleine Glieder reduziert auf den Maximalwert des Integrandus, nämlich auf:

$$\left\{\left(\frac{e\zeta}{c_1^2}\right)^{c_1}\left(\frac{z_2}{1-c_1}\right)^{1-c_1}\right\}^N. \tag{34}$$

IV.

Endlich lassen wir auch die N Kerne beweglich sein und vereinfachen dabei die Aufgabe durch die Annahme, daß die Masse eines Kerns groß ist gegen diejenige eines Elektrons. Dann setzt sich die Energie E des ganzen betrachteten Gebildes annähernd additiv zusammen aus der kinetischen Energie der Kerne und der kinetischen und potentiellen Energie der Elektronen in bezug auf die Kerne, die wir bisher allein betrachtet haben, und die Zustandssumme Z in (1) ist das Produkt der beiden entsprechenden Zustandssummen.

Die Zustandssumme aller N Kerne ist aber, ganz analog (28):

$$\left(\frac{e z_1'}{N}\right)^N, \tag{35}$$

wobei, wie in (18) und (32):

$$z_1' = (2\pi m k T)^{3/2} \cdot \frac{V}{h^3} = N\zeta. \tag{36}$$

Folglich ist die Zustandssumme der N zwischen den N beweglichen Kernen beweglichen N Elektronen, durch Multiplikation von (34) und (35):

---

1) Diese Gleichung stimmt bis auf einen Zahlenfaktor 3 überein mit der Beziehung, welche K. Herzfeld a. a. O. S. 279 für den Dissoziationsgrad der Atome aufgestellt hat.

$$Z = \left\{ e\,\zeta \cdot \left(\frac{e\,\zeta}{c_1^{\,2}}\right)^{c_1} \cdot \left(\frac{c_2}{1-c_1}\right)^{1-c_1} \right\}^N, \tag{37}$$

und die freie Energie des ganzen Gebildes nach (2):

$$F = -kTN \cdot \left\{ \log e\,\zeta + c_1 \log \frac{e\,\zeta}{c_1^{\,2}} + (1-c_1) \cdot \log \frac{c_2}{1-c_1} \right\}. \tag{38}$$

Schreibt man diesen Ausdruck in der Form:

$$F = -kTN \cdot \left\{ c_1 \log \frac{e\,\zeta}{c_1} + c_1 \log \frac{e\,\zeta}{c_1} + (1-c_1) \cdot \log \frac{e\,\zeta\,c_2}{1-c_1} \right\}, \tag{39}$$

und vergleicht ihn so mit den bekannten Formeln der allgemeinen Thermodynamik, so erhellt, daß die drei Summanden der Reihe nach die freie Energie der isolierten Kerne (positive Ionen), die freie Energie der freien Elektronen und die freie Energie der undissoziierten Atome darstellen.

Berlin, Juni 1924.

(Eingegangen 7. Oktober 1924).

2. *Zur Thermodynamik der Kapillarschicht; von G. Bakker.*

§ 1. Die Grundgleichung der Theorie.

In einem Gefäß soll sich nichts anderes befinden als eine Flüssigkeit in Berührung mit ihrem gesättigten Dampf. Wir wollen nun die äußerst dünne Übergangsschicht zwischen der Flüssigkeit und dem Dampf, innerhalb deren die inhomogenen Verhältnisse hervortreten, studieren. Durch Vergrößerung der Scheidungsfläche zwischen der Flüssigkeit und dem Dampf können wir neue *inhomogene* Phasen bilden. Betrachten wir die Bildung der Kapillarschicht pro *Einheit der Masse*, so läßt sich untenstehende Relation, die ich in dieser Zeitschrift[1]) abgeleitet habe, niederschreiben:

$$(1) \qquad S\left(H - T\frac{dH}{dt}\right) = s - \frac{s_1 + s_2}{2} - \left(v - \frac{v_1 + v_2}{2}\right)\frac{r_t}{u}.$$

In dieser Relation, wo keine Annahme über die Natur oder Struktur der Kapillarschicht gemacht worden ist, stellen s, S und v die Energie, Oberfläche bzw. Volumen der Kapillarschicht pro Einheit *der Masse* dar, s_1 und s_2 sind die Energien der Flüssigkeit bzw. des Dampfes, r_t ist die innere Verdampfungswärme, $u = v_2 - v_1$ ist die Differenz der spezifischen Volumina von Dampf bzw. Flüssigkeit und H stellt die sogenannte Kapillarkonstante oder Oberflächenspannung dar. Sie gilt ebensogut für die gekrümmte wie für die ebene Kapillarschicht.[2]) Folgenderweise kann man die Relation (1)

1) G. Bakker, Ann. d. Phys. 17. S. 492. 1905.

2) In dem Falle der gekrümmten Kapillarschicht kann man aber r_t nicht ersetzen durch $T\frac{dp_N}{dt} - p_N$ (wo p_N den Dampfdruck darstellt). Man hat jetzt:

$$r_t = u\left(T\frac{dP}{dt} - P\right) + \frac{s_1 + s_2}{R}\left(H - T\frac{dH}{dt}\right),$$

wo nun: $P = \frac{p_1 + p_2}{2}$; p_1 und p_2 sind die Drucke in der flüssigen bzw. dampfförmigen Phase. Die Differentialquotienten dP/dt und dH/dt sind partiell. (Bei R = Konstante.) (R = Radius der Kapillarschicht.)

mehr direkt, wie a. a. O., ableiten. Nach (25) a. a. O. S. 491 sind „die Quantitäten der Flüssigkeit bzw. des Dampfes, die die Kapillarschicht gebildet haben“:

$$x = \frac{v_2 - v}{v_2 - v_1} \quad \text{und} \quad 1 - x = \frac{v - v_1}{v_2 - v_1} \,.$$ [1])

Die Gesamtenergie dieser Quantitäten wird deshalb:

$$\frac{v_2 - v}{v_2 - v_1} \varepsilon_1 + \frac{v - v_1}{v_2 - v_1} \varepsilon_2 \,.$$

Dieser Ausdruck läßt sich leicht transformieren in:

$$\frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2} + \left(v - \frac{v_1 + v_2}{2}\right) \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{v_2 - v_1} \text{ oder in } \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2} + \left(v - \frac{v_1 + v_2}{2}\right) \frac{r_i}{u}$$

denn $\varepsilon_2 - \varepsilon_1$ ist nichts anderes als die innere Verdampfungswärme, die wir durch r_i dargestellt haben. Bezeichnet ε die Energie der Kapillarschicht, so ist also der Energieaufwand für die Bildung der Kapillarschicht gegeben durch den Ausdruck:

$$\varepsilon - \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2} - \left(v - \frac{v_1 + v_2}{2}\right) \frac{r_i}{u} \,.$$

Andererseits gibt die Thermodynamik für diese Energie:

$$S\left(H - T\frac{dH}{dt}\right) \,.$$ [2])

Durch Gleichstellung dieser zwei Ausdrücke gelangt man unmittelbar zu der Relation (1).

Die rechte Seite von (1) kann als die Summe von zwei Gliedern

$$-\left(v - \frac{v_1 + v_2}{2}\right) \frac{r_i}{u} \quad \text{und} \quad \varepsilon - \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2}$$

betrachtet werden.

Diese Ausdrücke haben jede eine einfache Bedeutung. Man kann sich nämlich denken, daß die Bildung der Kapillar-

---

1) Man kann auch unmittelbar x aus der Bedingung:

$$x v_1 + (1 - x) v_2 = v$$

berechnen. Was ich meine mit „die Quantitäten der Flüssigkeit bzw. des Dampfes, die die Kapillarschicht gebildet haben“ ist in meinen Arbeiten immer auseinandergesetzt und unten soll davon noch die Rede sein.

2) Denn: $H - T\frac{dH}{dt}$ ist der Energieaufwand pro Einheit der *Oberfläche* der Kapillarschicht und S ist die Oberfläche der Kapillarschicht pro Einheit der *Masse*.

schicht in zwei Stufen zustande gebracht wird und folgendes Gedankenexperiment betrachten. Erstens sollen die homogenen Phasen der Flüssigkeit bzw. des Dampfes ohne Änderung ihrer Densitäten nebeneinander gelegt werden und nachher sollen diese Phasen einander in ihrer Berührungsfläche beeinflussen, um als Endresultat die stabile Phase der Kapillarschicht zu liefern. Folgenderweise kann gezeigt werden, daß der Ausdruck:

$$-\left(v-\frac{v_1+v_2}{2}\right)\frac{r_1}{u}$$

die Energieänderung bei der Bildung der Kapillarschicht darstellen würde, falls der Übergang in der Kapillarschicht von Flüssigkeit bis zu dem Dampf *völlig* diskontinuierlich wäre; das wäre also der Energieaufwand der ersten Stufe. Ist nämlich MA_1 [1]), die Zunahme der potentiellen Energie eines Molekels, wenn es aus dem Innern der Flüssigkeit in das Vakuum gebracht wird, so ist nach einer bekannten Betrachtung von Stefan bei diskontinuierlichem Übergang $^1/_2 MA_1$ die Zunahme der potentiellen Energie, wenn das Molekel *in die Oberfläche* der Flüssigkeit gelangt. Da nun die Beiträge der Flüssigkeit bei der Bildung der Kapillarschicht:

$$\frac{v_2-v}{v_2-v_1}$$

ist, so wird die Vergrößerung der potentiellen Energie bei der Bildung der Unstetigkeitsschicht:

$$\frac{1}{4}A_1\frac{v_2-v}{v_2-v_1}.$$

Durch die Beseitigung des Dampfes haben wir indessen einen Fehler gemacht. Ist A_2 eine Größe für den Dampf, übereinstimmend mit der Größe A_1 für die Flüssigkeit, so sieht man sofort, daß der richtige Ausdruck für die Änderung der potentiellen Energie gegeben wird durch:

$$\frac{1}{4}(A_1-A_2)\frac{v_2-v}{v_2-v_1}.$$

Auf ähnliche Weise findet man für die *Abnahme* der potentiellen Energie der Dampfmolekeln bei der Bildung der *unstetigen* Übergangsschicht:

$$\frac{1}{4}\frac{(A_1-A_2)(v-v_1)}{v_2-v_1},$$

1) M = Molekulargewicht (absolute).

denn:

$$\frac{v - v_1}{v_2 - v_1}$$

sind die Beiträge des Dampfes bei der Bildung der Kapillarschicht. Da nun bei unserer Betrachtung der Ausdruck:

$$^1/_2(A_1 - A_2)$$

die Änderung der potentiellen Energie bei der Verdampfung pro Einheit der Masse darstellt, so finden wir also für die Energieänderung:

$$\frac{1}{2}\frac{v_2 - v}{v_2 - v_1} r_1 - \frac{1}{2}\frac{v - v_1}{v_2 - v_1} r_1 = -\left(v - \frac{v_1 + v_2}{2}\right)\frac{r_1}{u} \,.\,^1)$$

Das überbleibende Glied der rechten Seite in der Relation (1), nämlich:

(2) $$\varepsilon - \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2}\,^2)$$

würde also die Energieänderung darstellen, wenn die Molekeln der diskontinuierlichen *labilen* Lagerung sich schicken in ihrer *stabilen* Lagerung der wirklichen Kapillarschicht.[3]) Dieser Ausdruck ist negativ. Das sehen wir folgenderweise.

Da wir die maßgebenden Größen rechnerisch willen verfolgen, müssen wir aber ein wenig mehr präzisieren und genau feststellen, was wir unter der Kapillarschicht verstehen wollen. In der Kapillarschicht denken wir uns nämlich, wie in meinen vorhergehenden Arbeiten, eine Ebene der „Grenzflächen" der Kapillarschicht, parallel, derart, daß, wenn die Kapillarschicht weggenommen würde und die homogenen Phasen der Flüssigkeit bzw. des Dampfes bis zu dieser Ebene fortgesetzt würden, die Quantität der Materie sich nicht änderte. Umgekehrt denken wir uns die Kapillarschicht aus diesen homogenen Phasen entstanden.[4]) Wir haben das zum Ausdruck gebracht,

---

1) Denn: $u = v_2 - v_1$.

2) Daß dieser Ausdruck die Energieumwandlung der zweiten Stufe darstellt, sieht man auch unmittelbar ein, denn die Energie der Kapillarschicht bei *völlig* diskontinuierlichem Übergang wäre gegeben durch: $\frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2}$.

3) Diese Betrachtung ist völlig unabhängig von der Natur der Molekularkräfte.

4) Selbstverständlich kommt noch dazu die erste Stufe unseres Gedankenexperiments.

indem wir sagten, „die Kapillarschicht hat sich geformt aus den homogenen Phasen (Flüssigkeit und Dampf) ohne Volum- und Masseänderung“. Wir nehmen nun weiter die „Grenzflächen“ der Kapillarschicht in gleichen Abständen von der oben angegebenen Teilfläche.[1])

Wenn ϱ die mittlere Dichte der *ebenen* Kapillarschicht darstellt so wird deshalb:

$$\varrho = \frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2},$$

wo ϱ_1 und ϱ_2 die Densitäten der Flüssigkeit bzw. des Dampfes darstellen.

Stellt N die Loschmidtsche Zahl pro Mol. dar und M das Molekulargewicht und setzen wir einfachshalber:

$$\frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2} - \varrho = \Delta\varrho, \tag{3}$$

so kann (1) transformiert werden in:

$$\frac{\Delta\varrho}{r_1} = \frac{1}{2}\,\frac{\varrho_1 - \varrho_2}{\varrho_1 + \varrho_2} - \frac{1}{n}\,\frac{\sqrt[3]{\varrho_1} + \sqrt[3]{\varrho_2}}{\varrho_1 + \varrho_2}\,\sqrt{\frac{N}{M}}\,\frac{H - T\frac{dH}{dt}}{r_1}. \tag{4}$$ [2])

n ist die Gesamtzahl der Molekelschichten, die man von der Flüssigkeit bzw. von dem Dampf zu nehmen hat, um die Materie für die Bildung der Kapillarschicht zu erhalten. In Formel (4) setzen wir:

$$\frac{1}{2}\,\frac{\varrho_1 - \varrho_2}{\varrho_1 + \varrho_2} = A \quad \text{und} \quad \frac{\sqrt[3]{\varrho_1} + \sqrt[3]{\varrho_2}}{\varrho_1 + \varrho_2}\,\sqrt{\frac{N}{M}}\,\frac{H - T\frac{dH}{dt}}{r_1} = B,$$

1) Wenn wir durch solch eine Festsetzung Einfluß auf den Wert der Kapillarkonstante (Oberflächenspannung) ausüben könnten, so wäre solch eine Feststellung nicht gestattet. Das ist aber nicht der Fall. Allerdings ist es wahrscheinlich, daß wir einige Molekeln an der Dampfseite zur Kapillarschicht rechnen, die hierzu nicht gehören, aber das hat keinen Einfluß auf den Wert der Oberflächenspannung, denn die Kapillarkonstante ist eine *Differenz* von zwei freien Energien. Wenn wir also die überflüssigen Dampfmolekeln zu der Kapillarschicht rechnen, so befinden sie sich schon in der dampfförmigen Phase, die die Kapillarschicht gebildet hat. *Die Energie dieser Molekeln ändert sich also bei der Bildung der Kapillarschicht nicht mehr*; sie geben deshalb keine Beiträge zu dem Wert der Oberflächenspannung (Kapillarkonstante).

2) Diese Transformation hat allein Gültigkeit für Körper, *deren Molekel sich bei der Verdampfung nicht ändern.*

so daß sie die Form annimmt:

$$\frac{\Delta\varepsilon}{r_i} = A - \frac{B}{n} \cdot \tag{5}$$

Die Werte von A und B habe ich in einer vorhergehenden Arbeit für Benzol, CO_2 und Äther bis zu der kritischen Temperatur berechnet.[1]) Substituiert man nun in (5) die Werte von n, die ich später nach verschiedenen Methoden gefunden habe, so bekommt man für $\Delta\varepsilon$ vom Schmelzpunkt bis zu der kritischen Temperatur immer einen positiven Wert. Der Ausdruck:

$$\varepsilon - \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2}$$

ist also negativ. Für die freie Energie haben wir bereits (freilich mit Hilfe des homogenen Agens) die analoge Eigenschaft gezeigt.[2]) Die Bildung der Kapillarschicht haben wir also durch zwei Gedankenprozesse ersetzt. Die ersten Schritte gehen, was die Energieumwandlung betrifft, treppauf, führt aber zu hoch; die zweiten Schritte gehen treppab. Das Verhältnis der absoluten Werte der bezüglichen Energieumwandlungen ist gegeben durch den Ausdruck:

$$\frac{\frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2} - \varepsilon}{\left(\frac{v_1 + v_2}{2} - v\right)\frac{r_i}{u}} = \frac{\frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2} - \varepsilon}{\frac{1}{2}\frac{\varrho_1 - \varrho_2}{\varrho_1 + \varrho_2} r_i} = 1 - \frac{B}{nA} \cdot \tag{6}$$

Mit $N = 6{,}1 \cdot 10^{23}$ erhalten wir z. B. für C_6H_6 bei dem Schmelzpunkt (5,4°): $B = 0{,}33$ und $A = 0{,}5$. Für die Zahl der Molekelschichten der Kapillarschicht fanden wir $\mathfrak{N}$ = etwa 2,4[3]) und $\mathfrak{N} = 1{,}3\,n$; also n = etwa 2. Für das gesuchte Verhältnis finden wir deshalb bei einer reduzierten Temperatur von etwa 0,5:

$$1 - \frac{B}{nA} = 1 - \frac{0{,}33}{2 \times 0{,}5} = \frac{2}{3} \cdot$$

---

1) Ann. d. Phys. 54. S. 275—277. 1918.

2) a. a. O., S. 259. Ist H' der theoretische Wert bei völliger Diskontinuität, so war: $H' > H$.

3) Ann. d. Phys. 61. S. 297. a. a. O. ist r_i zu klein berechnet. Andererseits ist $B = 0{,}33$ ein Minimalwert. Natürlich gibt es Differenzen zwischen den Ergebnissen verschiedener Beobachter. Ich fand z. B. auch $B = 0{,}34$.

Für Äther bei 50° oder bei einer reduzierten Temperatur $\vartheta = 0{,}69$ fand ich a. a. O.:

$$A = 0{,}49, \quad B = 0{,}47, \quad \mathfrak{N} = 3{,}3 = 1{,}16\,n \quad \text{oder} \quad n = 2{,}9$$

und deshalb:

$$1 - \frac{B}{nA} = 1 - \frac{0{,}47}{2{,}9 \times 0{,}49} = 1 - 0{,}331 = 0{,}669$$

oder wieder (etwa): 2/3. *Daß in unserem Gedankenexperiment die Umlagerung der Molekeln*[1]) *in der Kapillarschicht bei Temperaturen, wo ihre Stärke nicht größer ist als etwa 2 bis 3 Molekelschichten, mit solch einer großen Umwandlungsenergie verbunden ist, weist auf sehr starke, aber wenig ausgedehnte molekulare Kräftefelder.*

Unser Gedankenexperiment läuft, kurz gefaßt, analytisch auf folgendes hinaus. Die *ganze* Umwandlungsenergie bei der Bildung der Kapillarschicht, $\left\{\text{nämlich die Energie } \left(H - T\frac{dH}{dt}\right)S\right\}$, wird für niedrige Temperaturen in zwei Teile zerlegt:

$$\left(H - T\frac{dH}{dt}\right)S = \frac{1}{2}\,\frac{\varrho_1 - \varrho_2}{\varrho_1 + \varrho_2}\,r_i + \left(\varepsilon - \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2}\right)$$
$$= \frac{1}{2}\,r_i - \frac{1}{3}\,r_i \left\{= \frac{1}{6}\,r_i\right\}.$$

Bei höheren Temperaturen wird das gefragte Verhältnis kleiner. Wenn ϑ die reduzierte Temperatur darstellt, so fand ich mittels den a. a. O. berechneten Zahlen zusammenfassend:

Körper	C_2H_6	Äther	C_6H_6	C_6H_5	C_6H_6	CO_2	CO_2
t	5,4°	50	200	250	275	28	30
ϑ	0,493	0,69	0,842	0,931	0,976	0,989	0,996
$\mathfrak{N}$	2,4	3,3	4	6,4	10,8	11,3	20
n	2	2,9	3,7	6,1	10,7	11,3	20
gefr. Verhältnis	0,66	0,66	0,53	0,53	0,48	0,22	0,12.[2])

1) Nach (5) ist nämlich:

$$\frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2} - \varepsilon = \left(A - \frac{B}{n}\right) r_i.$$

Bei den betrachteten Temperaturen kann ϱ_2 gegen ϱ_1 vernachlässigt werden und wird also $A = 0{,}5$. Das gibt:

$$\frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2} - \varepsilon = A\left(1 - \frac{B}{nA}\right) r_i = \frac{1}{2} \times \frac{2}{3} = \frac{1}{3}\,r_i.$$

Der *absolute* Wert der betrachteten *negativen* Energieumwandlung ist deshalb ein Drittel der inneren Verdampfungswärme.

2) Man soll dieser Zahl nicht zuviel Wert beilegen; es ist ein mittlerer Wert aus vielen ziemlich differierenden andern.

§ 2. Die Differentiale der Grundgleichung (1) in § 1.

Wir wollen für einen Körper die Gesamtheit aller Flüssigkeitströpfchen und Dampfbläschen, die bei einer bestimmten Temperatur möglich sind, betrachten. Zu jedem Flüssigkeitströpfchen und zu jedem Dampfbläschen kommen drei Phasen in Betracht; eine flüssige Phase, eine dampfförmige Phase und eine dritte: die Kapillarschicht des Tröpfchens oder des Dampfbläschens. Die *ebene* Kapillarschicht bildet die Grenze zwischen den Kapillarschichten von Tröpfchen und Bläschen.[1])

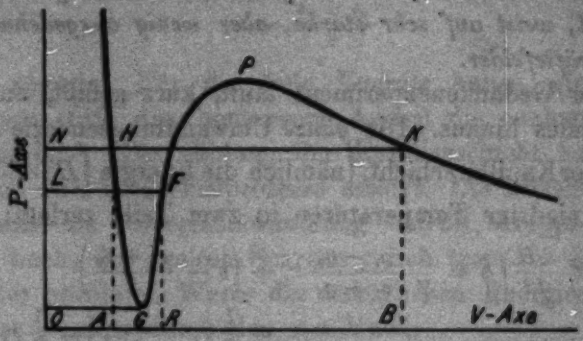


Fig. 1.

Fig. 1 stellt eine Isotherme dar. Die Punkte H und K geben durch ihre Koordinaten den Druck und die spezifischen Volumina der durch die *ebene* Kapillarschicht getrennten flüssigen und dampfförmigen Phasen. Der Punkt F auf dem labilen Teil der theoretischen Isotherme ist so gelegen, daß in diesem Punkt das thermodynamische Potential denselben Wert hat als in den Punkten H und K. Ich machte es nun in vorhergehenden Arbeiten wahrscheinlich, daß die Koordinaten von F als der Druck und der reziproke Wert der mittleren Dichte der zu den Phasen H und K gehörigen *ebenen* Kapillarschicht betrachtet werden können. Fig. 2 gibt eine ähnliche Darstellung für die durch gekrümmte Kapillarschichten

1) Sobald aber das Tröpfchen oder das Bläschen einen Krümmungsradius hat, deren Wert groß ist gegen die Dicke der Kapillarschicht, kann die gekrümmte Kapillarschicht schon als eben betrachtet werden. Krümmungsradii von der Ordnung einer Wellenlänge des roten Lichtes sind schon als groß zu betrachten.

getrennten flüssigen bzw. dampfförmigen Phasen. Ich stellte den folgenden Satz auf (Fig. 2)[1]):

Jede Dreizahlpunkte, wofür das thermodynamische Potential denselben Wert hat wie A_1 B_1 C_1, entspricht, wenn A_1 und C_1 oberhalb des geradlinigen Stückes HK der empirischen Isotherme liegen, einem Flüssigkeitströpfchen derart, daß der Zustand innerhalb dieses Tröpfchens, des Dampfes, welchen es umhüllt, und der Zustand der Kapillarschicht zwischen ihnen durch die Lage

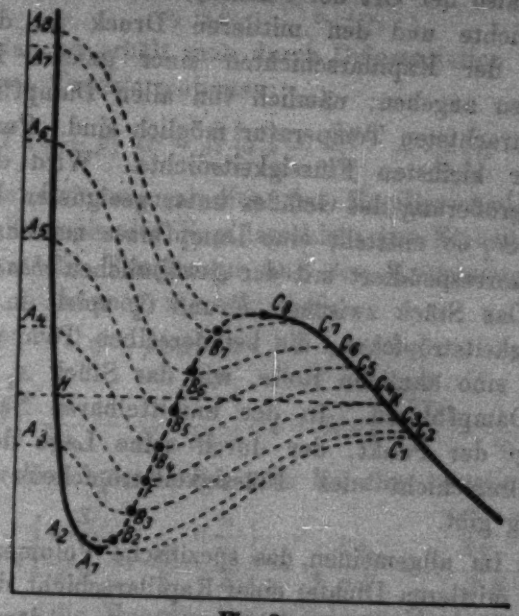


Fig. 2.

dieser Dreizahlpunkte eindeutig bestimmt ist. Die Ordinaten dieser Dreizahlpunkte geben nämlich den Druck und den reziproken Wert der Dichte in der Flüssigkeit in dem Dampf und in der Kapillarschicht.[2]) *Ebenso entspricht jeder Dreizahlpunkt, wie A_3, B_3, C_3, wo A_3 und C_3 unterhalb des geradlinigen*

1) Ann. d. Phys. 54. S. 286. 1917. Vgl. auch: Zeitschr. f. phys. Chemie 90. S. 375. 1915.

2) Was die Kapillarschicht betrifft, kommen selbstverständlich eine mittlere Dichte und ein mittlerer Druck in Betracht. Wenn wir von dem Druck in der Kapillarschicht sprechen, meinen wir hier speziell den mittleren Druck *in der Längsrichtung der Kapillarschicht.* Wir haben diesen Druck a. a. O. durch p_T dargestellt. Einfachheitshalber habe ich später p_T ohne Striche geschrieben.

Stückes HK der empirischen Isotherme liegen, während wieder das thermodynamische Potential in diesen Punkten denselben Wert hat, eine kugelförmige Dampfblase. Der Zustand dieser Dampfblase, der Kapillarschicht und der Flüssigkeit, welche die Dampfblase umhüllt, ist wieder durch die Lage der Dreizahlpunkte A_3, B_3 und C_3 eindeutig bestimmt.

Das Stück des labilen Teiles der Isotherme zwischen A_1 und F ist also der Ort der Punkte, die durch ihre Lage die mittlere Dichte und den mittleren Druck [in der Längsrichtung[1]] der Kapillarschichten einer ganzen Reihe von Dampfblasen angeben; nämlich von allen Dampfblasen, die bei der betrachteten Temperatur möglich sind. Punkt A_1 entspricht der kleinsten Flüssigkeitsdichte. Wird die Dichte, durch Vergrößerung des Gefäßes unter geeigneten Umständen, noch kleiner, so entsteht eine Dampfblase maximaler Krümmung; F korrespondiert mit der gewöhnlichen *ebenen* Kapillarschicht. Das Stück zwischen F und C_3 spielt in bezug auf die Flüssigkeitströpfchen, die bei derselben Temperatur möglich sind, eine ähnliche Rolle, wie das Stück A_1F in bezug auf die Dampfblasen. In der unmittelbaren Nähe von C_3 (links) liegt der Punkt, der durch seine Lage den Zustand der Kapillarschicht des Flüssigkeitströpfchens maximaler Krümmung gibt.

Wird im allgemeinen das spezifische Volumen (reziproke Wert der mittleren Dichte) einer Kapillarschicht durch v und der Druck in ihrer Längsrichtung durch p_T dargestellt und sind p_3 und v_3 die Koordinaten des zugehörigen Punktes auf den labilen Teil A_1C_3 (Fig. 2) der theoretischen Isotherme, so ist deshalb nach unserer Theorie:

$$p_T = p_3 \quad \text{und} \quad v = v_3.$$

Zu jeder Kapillarschicht gehören also wenigstens sechs Größen:

$$p_T \text{ oder } p_3, \quad v \text{ oder } v_3, \quad p_1, v_1 \quad \text{und} \quad p_2, v_2.$$

---

1) Es gibt auch in der Kapillarschicht einen mittleren Druck in einer Richtung senkrecht auf ihren Grenzflächen. a. a. O. habe ich diesen Druck durch p_N dargestellt. Später schrieb ich einfachheitshalber: p_N ohne Striche.

Für ein Flüssigkeitströpfchen stellt p_1 den Druck im Innern des Tröpfchens[1]) und v_1 das spezifische Volumen dieser Phase dar. Die Größen p_2 und v_2 haben Bezug auf den Dampf rings um das Tröpfchen. Für eine Dampfblase stellt p_1 wieder den Druck der flüssigen Phase dar; das ist hier also die Flüssigkeit rings um die Blase. Für jede dieser Kapillarschichten gilt nun die Relation 1 (§ 1). Stellen wir den Ausdruck:

$$\frac{2 v_1 v_2}{v_2 - v_1} - v \frac{v_1 + v_2}{v_2 - v_1}$$

durch w dar, so erhält man durch Differentiation von (1) (§ 1) nach einigen Transformationen:

$$(7)\quad d\varepsilon - T d\eta + p_T dv = H\left\{dS - \frac{S dv}{v} - \frac{1}{R}\left(w - \frac{w dv}{v}\right)\right\}^2),$$

wo R den Krümmungsradius der Kapillarschicht darstellt: η ist die Entropie der Kapillarschicht pro Einheit der Masse. Wählen wir die Temperatur und den Krümmungsradius als Parameter, so können wir schreiben:

$$(7a)\quad \begin{cases} d\varepsilon - T d\eta + p_T dv = \\ Hv\left\{\dfrac{\partial \frac{S}{v}}{\partial t} - \dfrac{1}{R}\dfrac{\partial \frac{w}{v}}{\partial t}\right\} dt + Hv\left\{\dfrac{\partial \frac{S}{v}}{\partial R} - \dfrac{1}{R}\dfrac{\partial \frac{w}{v}}{\partial R}\right\} dR. \end{cases}^3)$$

Wir wollen nun die folgende Relation beweisen:

$$(8)\quad Hv\left\{\frac{\partial \frac{S}{v}}{\partial R} - \frac{1}{R}\frac{\partial \frac{w}{v}}{\partial R}\right\} = v_3 \frac{\partial p_3}{\partial R} - v \frac{\partial p_T}{\partial R},\quad ^4)$$

wo p_3 und v_3 die Koordinaten desjenigen Punktes des labilen Teiles der theoretischen Isotherme sind, wofür das thermodynamische Potential denselben Wert hat als der der homogenen Phasen (Flüssigkeit und Dampf), die die Kapillarschicht

---

1) Also der Druck in der flüssigen Phase.

2) Ann. der Phys. 48. S. 778. 1915.

3) Die Relation (7a) ist allgemein und also völlig unabhängig von dem Satz: $p_T = p_3$ und $v = v_3$. Für die *ebene* Kapillarschicht wird $1/R = 0$ und $S/v = 1/\zeta$, wo ζ die Dicke der Kapillarschicht darstellt. Die Gleichung wird also in diesem Falle:

$$d\varepsilon - T d\eta + p_T dv = Hv \frac{d\frac{1}{\zeta}}{dt}.$$

4) Die Differentialquotienten sind alle partiell. Vgl. Ztschr. f. phys. Chemie 107. S. 103. 1923.

begrenzen. So gehört z. B. in Fig. 2 der Punkt B_3 zu einer den Phasen A_2 und C_2 zugefügten Phase; d. h.[1]): B_2 ist A_2 und C_2 zugeordnet. Ebenso ist B_6 den Phasen A_6 und C_6 zugeordnet usw. (vgl. oben). Wenn H die sogenannte Kapillarkonstante (Oberflächenspannung) darstellt, so ist:

$$(9) \qquad HS = (p_N - p_T)v \quad \text{oder} \quad \frac{S}{v} = \frac{p_N - p_T}{H}.$$[2])

Hierin ist p_N der (mittlere) Druck in einer Richtung *senkrecht* zu der Oberfläche der Kapillarschicht. Der Ausdruck $(p_N - p_T)v$ ist deshalb die totale Abweichung von dem Gesetz von Pascal oder das Manko an Druck in der Längsrichtung der Kapillarschicht und *das wir als eine Spannung wahrnehmen.*

Da H von der Krümmung der Kapillarschicht unabhängig ist[3]), erhalten wir aus (9):

$$(10) \qquad \begin{cases} \dfrac{\partial \frac{S}{v}}{\partial R} = \dfrac{1}{H}\left(\dfrac{\partial p_N}{\partial R} - \dfrac{\partial p_T}{\partial R}\right) & \text{oder} \\ H v \dfrac{\partial \frac{S}{v}}{\partial R} = v\left(\dfrac{\partial p_N}{\partial R} - \dfrac{\partial p_T}{\partial R}\right). \end{cases}$$

Nun ist weiter:

$$(11) \qquad \frac{p_N - \frac{p_1 + p_3}{2}}{p_1 - p_3} = \frac{\varrho - \frac{\varrho_1 + \varrho_3}{2}}{\varrho_1 - \varrho_3} \quad \text{oder} \quad \begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 \\ \varrho_1 & \varrho_3 & \varrho \\ p_1 & p_3 & p_N \end{vmatrix} = 0,$$

oder, wenn wir $\frac{p_1 + p_3}{2}$ der Kürze halber durch $\mathfrak{p}$ darstellen:

$$(12) \qquad \frac{p_N - \mathfrak{p}}{p_1 - p_3} = \frac{\varrho - \frac{\varrho_1 + \varrho_3}{2}}{\varrho_1 - \varrho_3} = \frac{w}{2v},$$[4])

1) Die Phasen A_2 und C_2 begrenzen eine Dampfblase.

2) In sehr viel Lehr- und Handbüchern spricht man irrigerweise von der Kapillarkonstante H als von einer Kapillar*energie*. Die Größe H ist aber eine *freie* Energie; wenn man also von einer Energie spricht, macht man denselben Fehler als wenn man z. B. die äußere Arbeit der Verdampfung verwirrt mit der inneren Verdampfungswärme. Die Größe H ist die Änderung der freien Energie bei der Bildung der Kapillarschicht aus den homogenen Phasen der Flüssigkeit und des Dampfes pro Einheit der *Oberfläche* der Kapillarschicht; HS ist deshalb die Änderung der freien Energie pro Einheit der *Masse*.

3) Ztschr. f. phys. Chemie 80. S. 141. 1912.

4) Ann. d. Physik 32. S. 257 [Formel (46)]. 1910.

denn w ist nichts anderes als eine Darstellung für den Ausdruck (vgl. oben):

$$\frac{2\,v_1 v_2}{v_2 - v_1} - v\,\frac{v_1 + v_2}{v_2 - v_1}$$

oder hiermit identisch:

$$\frac{2}{\varrho_1 - \varrho_2} - \frac{1}{\varrho}\,\frac{\varrho_1 + \varrho_2}{\varrho_1 - \varrho_2}.$$

In Zusammenhang mit der bekannten Relation:

$$p_1 - p_2 = \frac{2H}{R} \tag{13}$$

erhalten wir also:

$$\frac{w}{v} = \frac{p_N - P}{H}\,R$$

und weiter:

$$\left\{\begin{aligned} &\frac{\partial \frac{w}{v}}{\partial R} = \frac{R}{H}\left(\frac{\partial p_N}{\partial R} - \frac{\partial P}{\partial R}\right) + \frac{p_N - P}{H} \quad \text{oder} \\ &\frac{Hv}{R}\,\frac{\partial \frac{w}{v}}{\partial R} = v\left(\frac{\partial p_N}{\partial R} - \frac{\partial P}{\partial R}\right) + v(p_N - P). \end{aligned}\right. \tag{14}$$

Aus (10) und (14) folgt:

$$Hv\left(\frac{\partial \frac{S}{v}}{\partial R} - \frac{1}{R}\,\frac{\partial \frac{w}{v}}{\partial R}\right) = -\,v\,\frac{\partial p_T}{\partial R} + v\,\frac{\partial P}{\partial R} - v\,\frac{(p_N - P)}{R}. \tag{15}$$

Sind v_2 und p_2 die Koordinaten des Punktes des labilen Teiles der theoretischen Isotherme, wofür das thermodynamische Potential denselben Wert hat als für die Punkte (v_1, p_1) und (v_2, p_2), so ist:

$$\left\{\begin{aligned} &v_2\,\frac{\partial p_2}{\partial R} = v_1\,\frac{\partial p_1}{\partial R} = v_2\,\frac{\partial p_2}{\partial R} = \frac{1}{\varrho_1}\,\frac{\partial p_1}{\partial R} = \frac{1}{\varrho_2}\,\frac{\partial p_2}{\partial R} \\ &= \frac{1}{\varrho_1 - \varrho_2}\,\frac{\partial (p_1 - p_2)}{\partial R} = -\,\frac{2H}{(\varrho_1 - \varrho_2)\,R^2}. \end{aligned}\right. \tag{16}$$

Auf ähnliche Weise findet man:

$$\frac{\partial P}{\partial R} = -\,\frac{\varrho_1 + \varrho_2}{\varrho_1 - \varrho_2} \cdot \frac{H}{R^2}. \tag{17}$$

Wenn wir also in dem letzten Glied rechts von (15) p_N — mit Hilfe von (11) und (13) ersetzen durch:

$$\varrho - \frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2}\,\frac{2H}{\varrho_1 - \varrho_2} \cdot \frac{2H}{R},$$

so erhalten wir in Zusammenhang mit (17) und (16):

$$(18) \qquad H v \left(\frac{\partial \frac{S}{v}}{\partial R} - \frac{1}{R} \frac{\partial \frac{w}{v}}{\partial R} \right) = v_2 \frac{\partial p_2}{\partial R} - v \frac{\partial p_T}{\partial R}$$

und das ist die gesuchte Relation (8). Nach unserer Theorie ist nun (vgl. oben):

$$p_T = p_2 \text{ [1]} \quad \text{und} \quad v = v_2 . \text{ [2]}$$

Nach (18) wird also:

$$(19) \qquad \frac{\partial \frac{S}{v}}{\partial R} - \frac{1}{R} \frac{\partial \frac{w}{v}}{\partial R} = 0 .$$

Die energetische Gleichung (7a) reduziert sich deshalb auf der einfacheren Form:

$$(7b) \qquad d\varepsilon - T d\eta + p_T dv = H v \left\{ \frac{\partial \frac{S}{v}}{\partial t} - \frac{1}{R} \frac{\partial \frac{w}{v}}{\partial t} \right\} dt .$$

Die mathematische Bedeutung von (19) sehen wir folgenderweise ein wenig einfacher. Stellt ϱ die mittlere Dichte der gekrümmten Kapillarschicht dar, so ist die Masse der Kapillarschicht eines Flüssigkeitströpfchens [3]) gegeben durch den Ausdruck:

$$\tfrac{4}{3} \pi (R_2^3 - R_1^3) \varrho ,$$

wo R_2 und R_1 die Radii der äußeren bzw. inneren Grenzflächen sind, während die Gesamtmasse der homogenen Phasen, die die Kapillarschicht geformt haben, durch den Ausdruck:

$$\tfrac{4}{3} \pi (R^3 - R_1^3) \varrho_1 + \tfrac{4}{3} \pi (R_2^3 - R^3) \varrho_2$$

gegeben sind.

Da wir die Teilfläche (vgl. oben) so gelegt haben, daß „bei der Bildung der Kapillarschicht" keine Masse- und Volumenänderung eintritt, so gibt die Gleichsetzung der letzten zwei Ausdrücke:

$$(R_2^3 - R_1^3) \varrho = (R^3 - R_1^3) \varrho_1 + (R_2^3 - R^3) \varrho_2 ,$$

---

1) G. Bakker, Ann. d. Physik 54. S. 286. 1917 und 20. S. 47. 1906.

2) G. Bakker, Zeitschr. f. physik. Chemie 91. S. 673. 1916 u. 42. S. 73. 1902.

3) Betrachten wir, wie in dieser Arbeit, eine Masseeinheit, so denken wir uns natürlich eine große Zahl Tropfen gleicher Krümmungsradius.

oder, wie wir auch schreiben können:

$$\frac{\frac{\varrho_1+\varrho_2}{2}-\varrho}{\varrho_1-\varrho_2}=\frac{\frac{R_1^3+R_2^3}{2}-R^3}{R_2^3-R_1^3}. \tag{20}$$

In Zusammenhang mit (12) also:

$$\frac{w}{v}=\frac{2R^3-R_1^3-R_2^3}{R_2^3-R_1^3}. \tag{21}$$

Weiter haben wir aus rein mathematischen Gründen:

$$\frac{S}{v}=\frac{3R^2}{R_2^3-R_1^3}\cdot \text{[1)]} \tag{22}$$

Aus (21) und (22) folgt:

$$d\frac{S}{v}-\frac{1}{R}\,d\frac{w}{v}=\frac{1}{R}\left[\frac{(R^3+2R_2^3)\,dR_1^3-(R^3+2R_1^3)\,dR_2^3}{(R_2^3-R_1^3)^2}\right].$$

Soll also bei *isothermischer* Änderung dieser Ausdruck Null sein, so muß:

$$(R^3+2R_2^3)\,\partial R_1^3=(R^3+2R_1^3)\,\partial R_2^3. \tag{23}$$

Weiter unten finden wir durch Berechnungen an Kohlensäure, daß $R-R_1$ wenig von R_2-R differiert. Setzen wir also:

$$R-R_1=R_2-R \quad \text{oder} \quad R=\frac{R_1+R_2}{2}, \text{ [2)]} \tag{24}$$

so können wir wenigstens sehen, wie die Dicke der Kapillarschicht bei isothermischen Änderungen ungefähr von dem Krümmungsradius abhängt. Die Dicke der Kapillarschicht, welche wir durch ζ darstellen, ist gegeben durch:

$$\zeta=R_2-R_1.$$

Nach (24) würden wir also erhalten:

$$R_1=R-\tfrac{1}{2}\zeta \quad \text{und} \quad R_2=R+\tfrac{1}{2}\zeta$$

und:

$$\partial R_1=\partial R-\tfrac{1}{2}\partial\zeta, \qquad \partial R_2=\partial R+\tfrac{1}{2}\partial\zeta.$$

---

1) Brauchen wir n Tropfen, damit ihre Kapillarschichten eine Gesamtmasse Eins haben, so ist nämlich:

$$S=n\cdot 4\pi R^2 \quad \text{und} \quad v=n\cdot\tfrac{4}{3}\pi(R_2^3-R_1^3).$$

2) So findet man z. B. für ein Flüssigkeitströpfchen von CO_2 bei 20° mit einem Radius von 6,7 $\mu\mu$: $R-R_1/R_2-R=1{,}06$ und für ein Dampfbläschen bei derselben Temperatur mit einem Radius von 7,9 $\mu\mu$: $R-R_1/R_2-R=1{,}1$.

Durch Substitution in (23):

$$\frac{\partial \zeta}{\partial R} = -\frac{8\frac{\zeta^2}{R^3} - \frac{\zeta^3}{R^4}}{24 - 6\frac{\zeta^2}{R^2} + \frac{\zeta^3}{R^3}} \tag{25}$$

Die linke Seite von (25) ist der partielle Differentialquotient von ζ nach R (also bei konstanter Temperatur).

In Übereinstimmung mit dem Ergebnis meiner Theorie, nämlich, daß die Kapillarschicht nur wenige Molekelreihen stark ist[1]), lehrt (25), daß die Dicke der Kapillarschicht sich nur wenig mit der Krümmung ändert.

Integration von (25) gibt:

$$\zeta = \zeta_0 \left(1 + \frac{\zeta^2}{12 R^2}\right)^{\frac{1}{6}} e^{-\frac{\zeta^2}{4R^2}}, \tag{26}$$

wo ζ_0 die Dicke der *ebenen* Kapillarschicht der betrachteten Temperatur darstellt. Eine einfache Rechnung gibt nach (26) für $R = 2\zeta$:

$$\zeta = 1{,}04\,\zeta_0. \tag{27}$$

Nun kann der Minimalwert des Radius des Flüssigkeitströpfchens oder eines Dampfbläschens niemals viel von 2ζ verschieden sein, denn, wie ich in dieser Zeitschrift[2]) gezeigt habe, kann ein Tröpfchen oder Dampfbläschen nicht bestehen aus einer kugelförmigen Kapillarschicht, sondern mehr; für die Stabilität des Tröpfchens ist nämlich ein „flüssiger" Inhalt notwendig und ebenso fordert die Stabilität eines Bläschens einen „dampfförmigen" Inhalt. Die kleinst denkbare Flüssigkeitsmasse muß weiter wenigstens einige Molekel enthalten, die von allen Seiten durch andere auf dieselbe Weise umhüllt werden als in einer „großen" Masse. Da nun die sogenannte Wirkungssphäre eines Molekels sich nicht weiter erstreckt als bis zu dem nächstliegenden Molekel, soll also die kleinst denkbare kugelförmige Flüssigkeitsmasse bestehen aus einem kugelschalenförmigen Gebilde von einem Molekel stark, einschließend ein einziges Molekel.[3]) Wenn wir den mittleren Abstand

1) Ann. d. Physik 54. S. 295. 1918.

2) a. a. O. 20. S. 37. 1906. Korrektur: Statt *Phasen* (a. a. O. Zeile 5) soll es heißen: *Dichte der Phasen*.

3) Wir denken hier selbstverständlich an die Konfiguration der *mittleren Positionen* der Molekel.

zwischen zwei Flüssigkeitsmolekeln durch l_1 darstellen, so ist also für ein Tröpfchen minimaler Größe $R_1 = 1{,}5\, l_1$. Da nun $R = R_1 + \frac{1}{2}\zeta$, erhalten wir deshalb:

$$R_{min} = 1{,}5\, l_1 + 0{,}5\, \zeta = \frac{3\, l_1 + \zeta}{2}. \tag{28}$$

Nun ist $l_1 = \sqrt[3]{M : N\varrho_1}$, wenn M das Molekulargewicht und N die Loschmidtsche Zahl pro Mol darstellt. Für CO_2 bei 20° z. B. wird für den Punkt A_0 in Fig. 2 $\varrho_1 = 0{,}81$.[1]) Die Dichte des „flüssigen" Inhalts eines Tröpfchens von Kohlensäure minimaler Größe bei 20° ist also nur wenig verschieden von 0,81.[2]) Mit $N = 6{,}1 \cdot 10^{23}$ finden wir:

$$l_1 = \frac{\sqrt[3]{44}}{10^7 \sqrt[3]{610 \times 0{,}81}} = 0{,}446\ \mu\mu.$$

Wo wir nun für die Dicke ζ der Kapillarschicht von CO_2 bei der betrachteten Temperatur 3 $\mu\mu$ fanden[3]), können wir für R_{min} berechnen:

$$R_{min} = \frac{3 \times 0{,}45 + 3}{2} = 2{,}17\ \mu\mu.$$

Dieser Wert ist genügend im Einklang mit der folgenden Betrachtung. Die Punkte A_0 und C_0 liegen nämlich in der Nähe des Punktepaares, die durch ihre Koordinaten den inneren Zustand des hier betrachteten Tröpfchens minimaler Größe bzw. den Zustand des Dampfes, welcher es umhüllt, bestimmen. Diese letzten Punkte liegen ein wenig mehr nach unten rechts. Nun ist allgemein:

$$R = \frac{2H}{p_1 - p_2}.$$

Substituieren wir also in der linken Seite dieser Relation für p_1 und p_2 die Ordinaten von A_0 bzw. C_0, so erhalten wir einen Wert, der kleiner ist als R_{min}, denn $-\Delta p_1$ ist größer als $-\Delta p_2$. Die Berechnung gibt für CO_2 bei 20°:

$$p_1 = 72{,}4 \quad \text{und} \quad p_2 = 60{,}9;$$

---

1) G. Bakker, Zeitschr. f. physik. Chemie 91. S. 658. 1916.

2) Die Dichte im Innern des Tröpfchens ist in Wirklichkeit ein wenig kleiner, denn der gefragte Punkt liegt ein wenig unten *rechts* von A_0.

3) Ann. d. Phys. 61. S. 282. 1920.

mit dem Verschaffeltschen Wert für die Oberflächenspannung $H = 1{,}144$ erhalten wir:

$$\frac{2H}{p_1 - p_2} = \frac{2 \cdot 1 \cdot 144}{(72{,}4 - 60{,}9) \cdot 1 \cdot 0138} = 2\ \mu\mu.$$

Wenn wir den mittleren Abstand zwischen zwei Dampfmolekel durch l_2 darstellen so gibt eine ähnliche Betrachtung für das Dampfbläschen minimaler Größe von CO_2 bei derselben Temperatur:

$$l_2 = \frac{\sqrt[3]{M}}{\sqrt[3]{N\varrho_2}} = \frac{\sqrt[3]{44}}{10^7 \sqrt[3]{610 \times 0{,}165}} = 0{,}76\ \mu\mu$$

und deshalb:

$$R_{\min} = \frac{3 \times 0{,}76 + 3}{2} = 2{,}64\ \mu\mu,$$

während für den Ausdruck $\frac{2H}{p_2 - p_1}$ gefunden wird: $2{,}25\ \mu\mu$.[1])

Selbstverständlich können wir die Zahl 2,64 nicht als einen genau exakten Wert betrachten, denn der Wert 3 $\mu\mu$ für die Dicke der Grenzschicht ist nur ein Mittelwert. Wir wollen darum aus unserer Rechnung nichts mehr schließen als daß $R_{\min}$ etwa 2,5 bis 3 $\mu\mu$ beträgt.

§ 3. Kleine Flüssigkeitströpfchen und Dampfbläschen von CO_2.

Wir wollen nun die Folgerungen von (19) an Kohlensäure prüfen. Aus (9), (11) und (13) erhält man:

$$\frac{\frac{p_1 + p_2}{2} - p_T}{p_1 - p_2} - \frac{\frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2} - \varrho}{\varrho_1 - \varrho_2} = \frac{SR}{2v}. \tag{29}$$

In dieser Relation stellen also p_1 und p_2 die Drucke in der flüssigen bzw. dampfförmigen Phase dar; ϱ_1 und ϱ_2 sind die Densitäten dieser Phasen; ϱ stellt die mittlere Densität der Kapillarschicht dar; $v = \frac{1}{\varrho}$ ist der reziproke Wert dieser mittleren Dichte. S ist die Gesamtoberfläche (pro Masseeinheit) der verschiedenen Kapillarschichten.[2]) Der Radius der Tröpfchen ist durch R dargestellt während p_T den mittleren Druck in der Längsrichtung der Kapillarschicht bedeutet.

1) G. Bakker, Zeitschr. f. physik. Chemie 91. S. 657. 1916.

2) Wir denken uns nämlich so viel Tröpfchen *gleicher Krümmungsradii*, daß die Gesamtmasse ihrer Kapillarschichten eine Masseeinheit ist (vgl. oben).

In Zusammenhang mit (22) können wir statt (29) setzen:

$$\frac{\frac{p_1+p_2}{2}-p_T}{p_1-p_2}-\frac{\frac{\varrho_1+\varrho_2}{2}-\varrho}{\varrho_1-\varrho_2}=\frac{3}{2}\frac{R^3}{R_2^3-R_1^3}. \tag{30}$$

Der Kürze halber setzen wir:

$$\frac{\frac{p_1+p_2}{2}-p_T}{p_1-p_2}=m \quad \text{und} \quad \frac{\frac{\varrho_1+\varrho_2}{2}-\varrho}{\varrho_1-\varrho_2}=n,$$

so daß:

$$m-n=\frac{3}{2}\frac{R^3}{R_2^3-R_1^3} \tag{31}$$

und nach (20):

$$n=\frac{R_1^3+R_2^3-2R^3}{2(R_2^3-R_1^3)}. \tag{32}$$

Aus (31) und (32) finden wir:

$$R_1^3=\frac{4m+2n-3}{4(m-n)}R^3 \quad \text{und} \quad R_2^3=\frac{4m+2n+3}{4(m-n)}R^3. \tag{33}$$

Da nun R_2-R_1 nichts anderes ist als die Dicke ζ der Kapillarschicht eines Flüssigkeitstropfens, ist also:

$$\zeta=R_2-R_1=R\left\{\frac{\sqrt[3]{4m+2n+3}-\sqrt[3]{4m+2n-3}}{\sqrt[3]{4(m-n)}}\right\}. \tag{34}$$

Ist für den betrachteten Körper die Oberflächenspannung H bekannt[1]), so können wir weiter R berechnen aus:

$$R=\frac{2H}{p_1-p_2}. \tag{35}$$

Die Dicke einer kugelschalenförmigen Kapillarschicht kann deshalb nach (34) und (35) berechnet werden mit Hilfe der folgenden Größen:

$$H,\ \varrho_1,\ \varrho_2,\ \varrho,\ p_1,\ p_2 \text{ und } p_T.$$

Für ein Flüssigkeitströpfchen werden z. B. in Fig. 2 (§ 2) die letzten sechs Größen gegeben durch die Dreizahlpunkte wie: (A_4, C_4, B_4) oder (A_5, C_5, B_5) usw. (Ziehe in Betracht den Satz im Anfang von § 2.)

Als zusammengehörende Größen für ein Flüssigkeitströpfchen von Kohlensäure bei 20° fand ich[2]): $\varrho_1=0{,}780$,

1) Die Oberflächenspannung ist unabhängig von dem Krümmungsradius. (Ann. d. Phys. 48. S. 777. 1915.)

2) Zeitschr. f. phys. Chemie 91. S. 668. 1916.

$\varrho_2 = 0{,}199$, $\varrho = 0{,}486$, $p_1 = 60{,}66$ (atm.), $p_2 = 57{,}255$, $p_T = 54{,}712$. Hieraus folgt: $m = 1{,}26$ und $n = 0{,}0912$. Das Tröpfchen hat also nach (35) einen Krümmungsradius:

$$R = \frac{2 \times 1{,}144}{3{,}851 \times 1{,}0133} \times 10^{-6} = 6{,}74 \times 10^{-7} = 6{,}74 \text{ Millimikron.}$$

Nach (34) finden wir weiter:

$$(36) \quad \zeta = 6{,}74 \times 10^{-7} \frac{\sqrt{8{,}2224} - \sqrt{2{,}2224}}{\sqrt[3]{4{,}676}} = 2{,}87 \text{ Millimikron.}$$

Dieser Wert ist genügend im Einklang mit dem Wert (etwa 3), den wir für die *ebene* Kapillarschicht bei dieser Temperatur gefunden haben. Auch folgenderweise können wir die Dicke ζ der Kapillarschicht unseres Flüssigkeitströpfchens berechnen. Nach (11) ist nämlich der mittlere Druck in einer Richtung senkrecht zur Kapillarschicht gegeben durch:

$$p_N = \frac{(\varrho_1 - \varrho_2)p_2 + (\varrho_2 - \varrho_3)p_1}{\varrho_1 - \varrho_3} \quad \{\varrho_3 = \varrho\}.$$

Für CO_2 bei 20° erhält man also:

$$p_N = \frac{0{,}344 \times 57{,}255 + 0{,}287 \times 60{,}606}{0{,}78 - 0{,}199} = \frac{19{,}696 + 14{,}368}{0{,}581} = 58{,}62$$

während:

$$p_T = 54{,}712.$$

Nach (9) wird deshalb:

$$\frac{v}{s} = \frac{H}{p_N - p_T} = \frac{1{,}144}{3{,}908 \times 1{,}0133} \times 10^{-6} = 2{,}88 \times 10^{-7} = 2{,}88\ \mu\mu.$$

Nun werden wir sogleich finden, daß praktisch:

$$R - R_1 = R_2 - R$$

und also:

$$(37) \quad \frac{v}{s} = \zeta\left(1 + \frac{\zeta^2}{12R^2}\right) \text{ [vgl. (22)].}$$

Da nun ζ/R wenig differiert von $\frac{2{,}88}{6{,}738} = \frac{10}{23}$ (etwa) können wir weiter $\zeta^2/12R^2$ gegen 1 vernachlässigen und finden also $\zeta = 2{,}88\ \mu\mu$, und dieser Wert ist praktisch derselben wie der durch (36) gegebene. Da aber die Berechnung nach Formel (34) unabhängig von dem Wert des Quotienten $R - R_1/R_2 - R$ ist, ist die erste Methode allgemeiner. In unserem Falle ist nach (33):

$$\frac{R-R_1}{R_2-R}=\frac{\sqrt[3]{4(m-n)}-\sqrt[3]{4m+2n-3}}{\sqrt[3]{4m+2n+3}-\sqrt[3]{4(m-n)}}=\frac{1,6722-1,3050}{2,0133-1,6722}=1,06.$$

Praktisch ist also: $R-R_1=R_2-R$ und die Anwendung von Formel (37) war deshalb berechtigt.

Auf graphischem Wege[1]) fand ich noch als eine Gruppe von Größen die bei derselben Temperatur zu einem Flüssigkeitströpfchen gehören: $\varrho_1=0{,}775$, $\varrho_2=0{,}197$, $\varrho=0{,}449$, $p_1=60$, $p_2=57{,}1$ und $p_T=53{,}5$. Hieraus folgt: $m=1{,}724$ und $n=0{,}064$ und also $4m+2n+3=10{,}024$, $4m+2n-3=4{,}024$ und $4(m-n)=6{,}640$. Das Flüssigkeitströpfchen hat deshalb einen Radius von:

$$R=\frac{2H}{p_1-p_2}=\frac{2\times 1{,}144}{2{,}9\times 1{,}0133}\times 10^{-6}=7{,}8\ \mu\mu,$$

während:

$$\frac{R-R_1}{R_2-R}=\frac{1{,}8795-1{,}5905}{2{,}1662-1{,}8795}=0{,}97.$$

Um die Relationen für ein Dampfbläschen zu erhalten, hat man einfach in den Formeln für ein Flüssigkeitströpfchen m und n in $-m$ und $-n$ zu ändern.

Hiernach ist also für ein Dampfbläschen:

$$(38)\qquad \zeta=R_2-R_1=R\left\{\frac{\sqrt[3]{-4m-2n+3}-\sqrt[3]{-4m-2n-3}}{-\sqrt[3]{4(m-n)}}\right\}.$$

Für ein Dampfbläschen von Kohlensäure bei 20° fand ich als zusammengehörende Größen[2]): $\varrho_1=0{,}75$, $\varrho_2=0{,}1819$, $\varrho=0{,}4977$, $p_1=52{,}60$, $p_2=55{,}464$, $p_T=50{,}379$.

Hieraus folgt: $-m=1{,}2755$, $-n=0{,}0560$ und also: $n-m=1{,}2195$.

Das betrachtete Dampfbläschen hat also einen Radius von:

$$R=\frac{2H}{p_2-p_1}=\frac{2{,}288}{2{,}864\times 1{,}0133}\times 10^{-6}=7{,}88\ \mu\mu.$$

Weiter wird nach (38):

$$\zeta=7{,}88\,\frac{\sqrt[3]{8{,}214}-\sqrt[3]{2{,}214}}{\sqrt[3]{4{,}8780}}=7{,}88\times\frac{0{,}7144}{\sqrt[3]{4{,}878}}=3{,}3\ \mu\mu,$$

1) Kurve, die das thermodynamische Potential von CO_2 bei 20° als Funktion der Dichte darstellt und weitere Ausmessung auf der Isotherme.

2) Zeitschr. f. phys. Chemie 91. S. 668. 1916.

während:

$$\frac{R-R_1}{R_2-R}=\frac{\sqrt[3]{4(n-m)}-\sqrt[3]{-4m-2n-3}}{\sqrt[3]{-4m-2n+3}-\sqrt[3]{4(n-m)}}=\frac{\sqrt[3]{4,878}-\sqrt[3]{2,214}}{\sqrt[3]{8,214}-\sqrt[3]{4,878}}$$

$$=\frac{1,695-1,3033}{2,0177-1,695}=1,1.$$

Die Formeln (34) und (38) lehren, daß für ein Flüssigkeitströpfchen die folgende Bedingung befriedigt werden muß:

$$4m+2n>3$$

und für ein Dampfbläschen:

$$-(4m+2n)>3.$$

Man sieht das auch folgenderweise: (Flüssigkeitströpfchen). Nach (31) ist:

$$m=\frac{R^3+R_1^3+R_2^3}{2(R_2^3-R_1^3)} \quad \text{und} \quad n=\frac{R_1^3+R_2^3-2R^3}{2(R_2^3-R_1^3)}$$

und also:

$$4m+2n=3\,\frac{R_1^3+R_2^3}{R_2^3-R_1^3}.$$

(Für ein Dampfbläschen hat man nun m und n durch $-m$ und $-n$ zu ersetzen.)

Natürlich können wir die oben berechneten Werte nicht als genau exakt betrachten. Die Werte der Densitäten und Drucke sind nämlich erhalten mit Hilfe eines Stückes des James Thomsonschen Teiles der *theoretischen* Isotherme und das ist hier also ein *interpoliertes* Stück der *empirischen* Isotherme von Kamerlingh Onnes. Die betrachteten Flüssigkeitströpfchen und das betrachtete Dampfbläschen haben Abmessungen, die nicht größer sind als etwa das Dreifache ihrer Minimalabmessungen. Für Tröpfchen und Bläschen, die gegen die oben betrachteten groß sind (z. B. 1 Mikron), wird nämlich die Differenz zwischen den Drucken p_1 und p_2 zu klein, um mit hinreichender Genauigkeit berechnet werden zu können. Für $R=\mu=10^{-4}$ cm erhalten wir z. B. für ein Flüssigkeitströpfchen von CO_2 bei der betrachteten Temperatur:

$$p_1-p_2=\frac{2\times 1,144}{10^{-4}}\ (\text{dyne/cm}^2) \quad \text{oder}$$

$$\frac{2,288}{10^{-4}}\times\frac{1}{1,0133\times 10^6}=0,023\ \text{Atm. (etwa)},$$

während das Experiment die Drucke nur bis auf ein Zehntel einer Atmosphäre angibt.

Obgleich die scharfe Definition von R unmittelbar aus (20) hervorgeht, wollen wir diese Definition noch einmal auf andere Weise anzeigen.[1]) Wir denken uns eine Flüssigkeitskugel nur in Berührung mit ihrem gesättigten Dampf. Weiter konstruieren wir eine mit der Flüssigkeitsmasse konzentrische Kugel durch die Kapillarschicht, und *den Radius dieser Kugel wählen wir so, daß, wenn die kugelschalenförmige Kapillarschicht weggenommen würde, und die homogene Phase der Flüssigkeit bzw. des Dampfes bis zu der Teilungskugel fortgesetzt würde, die Gesamtmasse der Materie sich nicht änderte.* Der Radius der auf diese Weise konstruierten Kugel ist nun die Größe R in den obigen Formeln[2]) und die Kapillare freie Energie H (Kapillarkonstante) bezieht sich auf eine Einheitsfläche dieser Kugel. *Die Größen H und R sind also bis zu den größten Krümmungen scharf definiert.*

Zusammenfassung.

In § 1 denken wir uns die Bildung der Kapillarschicht in zwei Stufen zustande gebracht. Erstens sollen die homogenen Phasen der Flüssigkeit bzw. des Dampfes ohne mehr nebeneinander gelegt werden (d. h.: ohne Änderung ihrer Densitäten in ihren Berührungsflächen) und nachher sollen diese Phasen einander in ihren Berührungsflächen beeinflussen, um als Endresultat die stabile Phase der Kapillarschicht zu liefern. Stellen ϱ_1 und ϱ_2 die Densitäten der Flüssigkeit bzw. des Dampfes dar und ist r_i die innere Verdampfungswärme, so ist die Energieumwandlung der ersten Stufe gegeben durch den Ausdruck:

$$\text{(I)} \qquad \frac{1}{2}\,\frac{\varrho_1-\varrho_2}{\varrho_1+\varrho_2}\,r_i.$$

Die Energieumwandlung der zweiten Stufe ist gegeben durch den Ausdruck:

$$\text{(II)} \qquad \varepsilon - \frac{\varepsilon_1+\varepsilon_2}{2},$$

---

1) Vgl. Zeitschr. f. phys. Chemie 80. S. 188. 1912.

2) Eine ähnliche Definition hat man natürlich für eine Dampfblase. Vgl.: Ann. d. Physik 61. S. 277. 1920.

wo ε_1, ε_2 die Energie der Flüssigkeit bzw. des Dampfes darstellen und ε die Energie der Kapillarschicht angibt. (Alles pro *Masse*einheit.)

Der Ausdruck (II) ist negativ und die Schritte der zweiten Stufe gehen also treppab. Der Ausdruck (I)[1], der positiv ist und die Energie treppauf führt, hat also die Energie zu hoch geführt, woraus folgt, daß der Übergang zwischen der Flüssigkeit und dem Dampf in der Kapillarschicht nicht *völlig* diskontinuierlich sein kann, denn wenn das der Fall wäre, so gäbe es keine *zweite* Stufe. Wenn H die „Kapillarkonstante" und S die Oberfläche der Kapillarschicht pro *Masse*einheit darstellt, so gibt die Wärmelehre für die Umwandlungsenergie bei der Bildung der Kapillarschicht (pro *Masse*einheit):

$$\left(H - T\frac{dH}{dt}\right)S.$$

Stellt man diesen letzten Ausdruck der Summe von (I) und (II) gleich, so erhält man die Relation:

$$\text{(III)} \qquad \left(H - T\frac{dH}{dt}\right)S = \varepsilon - \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2} + \frac{1}{2}\,\frac{\varrho_1 - \varrho_2}{\varrho_1 + \varrho_2}\,r_i$$

und das ist eine Relation, die ich in dieser Zeitschrift schon früher rein thermodynamisch abgeleitet habe.[2])

Wenn ε, η, S und v die Energie, Entropie, Oberfläche bzw. Volumen der Kapillarschicht pro Einheit der Masse darstellen, H die Oberflächenspannung oder die „Kapillarkonstante" ist und der mittlere Druck in der Längsrichtung der Kapillarschicht durch p_T bezeichnet wird, während wir die Temperatur t oder T (absolute) und den Krümmungsradius R der Kapillarschicht als Parameter betrachten, so wird in § 2 gezeigt, daß die Differentiale der Relation III in der Form:

$$\text{(IV)} \qquad d\varepsilon - Td\eta + p_T dv = Hv\left\{\frac{\partial\frac{S}{v}}{\partial t} - \frac{1}{R}\,\frac{\partial\frac{w}{v}}{\partial t}\right\}dt$$

---

1) Für niedrige Temperaturen geht offenbar Ausdruck (I) praktisch in $\frac{1}{2}r_i$ über; die Berechnung lehrt weiter, daß in demselben Falle Ausdruck (II) ungefähr durch $-\frac{1}{2}r_i$ gegeben ist. Die ganze kapillare Umwandlungsenergie bei niedrigen Temperaturen wird also etwa durch $\frac{1}{2}r_i$ dargestellt.

2) G. Bakker, Ann. d. Phys. 17. S. 492. 1905.

gebracht kann werden; hierbei ist w eine Abkürzung für den Ausdruck:

$$\frac{2 v_1 v_2}{v_2 - v_1} - v \frac{v_1 + v_2}{v_2 - v_1}.$$

Für *isothermische* Änderungen wird (IV):

$$T d\eta = d\varepsilon + p_T dv,$$

und wir erkennen p_T als den Arbeitsfaktor der *isothermischen* äußeren Arbeit. Die Reduktion der Differentiale von (III) in der Form (IV) ist zustande gekommen mit Hilfe des folgenden Satzes meiner Theorie der Kapillarschicht[1]):

„Jede kugelschalenförmige Kapillarschicht, einschließlich die Ebene ($R = \infty$) aller Flüssigkeitstropfen und Dampfblasen, die bei einer bestimmten Temperatur möglich sind, bildet mit ihren koexistierenden (flüssigen und dampfförmigen) Phasen ein System von drei Phasen, wofür das thermodynamische Potential denselben Wert hat. Hierbei ist der labile Teil der theoretischen Isotherme Ort der Punkte, die durch ihre Lagen (die Koordinaten) den reziproken Wert der mittleren Dichte und den mittleren Druck *in der Längsrichtung* dieser Kapillarschichten angeben."

Mit Hilfe dieses Satzes wird weiter in § 3 die Dicke der Kapillarschicht von zwei Flüssigkeitströpfchen und von einem Dampfbläschen von Kohlensäure bei 20° berechnet; die gefundenen Werte sind genügend im Einklang mit dem Wert, den ich fand für die Dicke der *ebenen* Kapillarschicht. Wenn R_1 und R_2 die Radii der inneren bzw. der äußeren Grenzfläche der Kapillarschicht bezeichnen, so habe ich außerdem das Verhältnis:

$$\frac{R - R_1}{R_2 - R}$$

berechnet. Als Werte fand ich: 1,06, 0,97 und 1,1. Wenn man bedenkt, welcher Art die hier berechnete Größe ist, so kann man also praktisch setzen:

$$R = \frac{R_1 + R_2}{2}.$$

---

1) G. Bakker, Ann. d. Phys. 48. S. 785. 1915.

Hinsichtlich der scharfen Definition von R vergleiche man: Annalen der Physik 48. S. 771. 1915: „Hierzu denken wir uns in einem Gefäß eine Flüssigkeitskugel nur in Berührung mit ihrem gesättigten Dampf. Als Teilungsfläche wählen wir eine mit der Flüssigkeitsmasse konzentrische Kugel. Der Radius dieser Kugel, welche durch R angegeben wird, wählen wir so, daß, wenn die kugelschalenförmige Kapillarschicht weggenommen würde und die homogenen Phasen der Flüssigkeit bzw. des Dampfes bis zu der Teilungskugel fortgesetzt würden, die Gesamtmasse der Materie sich nicht änderte. *Die Größe R nennen wir den Radius der Kapillarschicht.*"

(Eingegangen 14. August 1924.)

3. *Kontinuierliches Röntgenspektrum und Planckscher Strahlungssatz;* *von A. March.*

Die Zahl der Untersuchungen, die über das kontinuierliche Röntgenspektrum bisher vorliegen, ist nicht so groß, als man in Hinsicht auf die Bedeutung des Gegenstandes eigentlich erwarten möchte. Die Erklärung liegt in erster Linie wohl darin, daß die Röntgenlinienstrahlung, die in den letzten 10 Jahren das Interesse der Physiker besonders in Anspruch nahm, das kontinuierliche Spektrum etwas in den Hintergrund drängte. Dazu kam, daß exakte Messungen der spektralen Energieverteilung, auf die es beim Studium des kontinuierlichen Spektrums naturgemäß besonders ankommt, sich als äußerst schwierig erwiesen und man erst nach und nach die Fehlerquellen erkannte, durch welche noch die ersten Messungen von A. W. Hull, M. Rice, C. T. Ulrey u. a. entstellt waren. So kam es, daß die Erforschung des Röntgenbremsspektrums nur langsame Fortschritte machte und bis heute die Zahl der experimentellen Arbeiten, die exakt genug sind, um einer Theorie als Grundlage zu dienen, noch eine sehr beschränkte ist.

Daß eine Erklärung des kontinuierlichen Spektrums von der Quantentheorie auszugehen hat, war von allem Anfang an klar. Schon die von Duane und Hunt erkannte Beziehung zwischen der Grenzwellenlänge λ_0 und der an der Röhre wirkenden Spannung V, wonach für die der Wellenlänge λ_0 entsprechende Schwingungszahl ν_0 die Einsteinsche Gleichung

$$h \cdot \nu_0 = e \cdot V$$

gilt, unter h die Plancksche Konstante und unter e die Elementarladung verstanden, wies darauf hin, daß für die Emission der Röntgenstrahlen dieselben Quantengesetze maßgebend sein mußten, aus denen Planck die Temperatur-

strahlung des schwarzen Körpers erklärt hat. Für einen inneren Zusammenhang zwischen Röntgen- und Wärmestrahlung sprach in der Folge auch der Umstand, daß die Verteilung der Energie im kontinuierlichen Röntgenspektrum mit der Intensitätsverteilung im Wärmespektrum eine auffallende Ähnlichkeit zeigt. Auf diese Ähnlichkeit wurde von verschiedenen Seiten hingewiesen, immer aber glaubte man dabei hervorheben zu müssen, daß sie rein äußerlicher Natur sei und eine innere Beziehung zwischen Röntgen- und Temperaturstrahlung nicht bestehe. Demgegenüber habe ich bereits vor einigen Jahren in einer kurzen Notiz[1]) die Ansicht vertreten, *daß die Röntgenbremsstrahlung nichts anderes als eine Wärmestrahlung sei, die von einzelnen, durch den Aufprall der Elektronen besonders stark erhitzten Atomen der Antikathode ausgeht.* Es hat sich in der Folge gezeigt, daß diese Auffassung grundsätzlich eine durchaus berechtigte war, daß aber ein wesentlicher Unterschied gegenüber dem Fall der Wärmestrahlung dadurch gegeben ist, daß für die Emission der Röntgenstrahlen unter anderem auch ein Satz maßgebend ist, der für die Temperaturstrahlung keine Rolle spielt: der von der Erhaltung des Impulses. Die durch den Aufprall der Elektronen hervorgerufene Wärmebewegung, aus der die Röntgenstrahlen entstehen, hat einen bestimmten Impuls von der Richtung der Kathodenstrahlen und der erwähnte Satz fordert, daß sich dieser Impuls in der ausgesandten Strahlung wiederfindet; dadurch kommen Richtungsunterschiede der Strahlung zustande, die einer „normalen", aus ungerichteter Wärmebewegung hervorgehenden Temperaturstrahlung notwendig fremd sind.

Eine zweite Eigentümlichkeit des Röntgenspektrums liegt in der Tatsache der Grenzwellenlänge. Die Entstehung der Wärmebewegung aus dem Aufprall der Elektronen bringt es mit sich, daß der Energie der durch den Aufschlag erhitzten Atome eine obere Grenze gesetzt ist. Denn ein Atom kann im besten Falle, wenn es mit voller Wucht getroffen wird, nur die gesamte Energie $e \cdot V$ des Kathodenstrahlteilchens als Wärmebewegung aufnehmen. Dieser maximalen Bewegung entspricht nach der Frequenzbedingung im Spektrum eine maxi-

1) A. March, Phys. Zeitschr. 22. S. 209. 1921.

male Schwingungszahl und so erscheint das Röntgenspektrum auf der kurzwelligen Seite scharf begrenzt, während natürlich bei der gewöhnlichen Temperaturstrahlung, die aus einer lediglich nach Wahrscheinlichkeitsgesetzen um einen mittleren Wert verteilten Wärmebewegung hervorgeht, jede beliebig kleine Wellenlänge entstehen kann.

Es ergibt sich so die Auffassung des kontinuierlichen Röntgenspektrums als eines Wärmespektrums von besonderer, infolge der angeführten Umstände nicht dem Planckschen Strahlungsgesetz entsprechender Art. Diese Auffassung näher auszuführen, ist der Zweck der vorliegenden Untersuchung. Die im folgenden dargestellte Theorie des kontinuierlichen Spektrums hat der Verfasser in den Grundzügen bereits vor einigen Jahren entwickelt[1]), sie in späteren Publikationen jedoch mehrfach abgeändert. Diese Abänderungen haben in der Folge zu den verschiedensten Mißverständnissen Anlaß gegeben. So werden meistens, wenn auf die Arbeiten des Verfassers Bezug genommen wird, die beiden ersten Abhandlungen zitiert, trotzdem diese nicht dem Standpunkt entsprechen, den ich später eingenommen habe und daher von mir ausdrücklich zurückgezogen wurden. Es muß indessen zugegeben werden, daß die infolge der vorgenommenen Änderungen zerrissene Art der Darstellung das Verständnis der Theorie sehr erschwert hat; ein zusammenfassender Bericht erscheint daher schon aus diesem Grunde gerechtfertigt, um so mehr, als inzwischen von Kulenkampff Messungen veröffentlicht worden sind, die eine exakte Prüfung der Theorie wenigstens im Gebiet der niederen Spannungen ermöglichen.

Im besonderen aber sollen im folgenden die Beziehungen des kontinuierlichen Röntgenspektrums zu den Gesetzen der Wärmestrahlung untersucht werden, um jener oben erwähnten bisher immer bekämpften Auffassung endlich Geltung zu verschaffen, die uns erst die wahre Natur der Röntgenstrahlen erkennen läßt.

1. Die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen.

a) *Die Fehlerquellen.* Um irrige Voraussetzungen auszuschließen, sollen vor allem die über die Intensitätsverteilung

1) A. March, Phys. Zeitschr. 22. S. 429. 1921; ebendort 23. S. 84. 1922; Ann. d. Phys. 65. S. 449. 1921; ebendort 72. S. 608. 1923.

im Röntgenspektrum bisher angestellten Untersuchungen kritisch besprochen und ihre Ergebnisse, soweit sie einwandfrei erscheinen, kurz zusammengestellt werden. Es wurde bereits in der Einleitung bemerkt, daß eine große Zahl von Fehlerquellen die Messungen außerordentlich erschweren. Die durchwegs angewandte Methode der Untersuchung war die, daß der Kristall eines Braggschen Spektrometers schrittweise um kleine Winkel gedreht und jedesmal die vom reflektierten Strahl in einer mit Luft gefüllten Kammer hervorgerufene Ionisation gemessen wurde. Um aus der Stärke des Ionisationsstromes die Intensität J_λ, mit der die jeweilige Wellenlänge in der Strahlung vertreten ist, zu ermitteln, muß beachtet werden:

1. Daß die von irgendeiner Wellenlänge bewirkte Ionisation nicht der auftreffenden, sondern der *absorbierten* Energie proportional ist, also im Verhältnis zu J_λ um so stärker ausfällt, je leichter die Wellenlänge vom Gas der Kammer absorbiert wird. Diesem Umstand ist in der Weise Rechnung zu tragen, daß aus den Absorptionsgesetzen sowie den gegebenen Abmessungen der Kammer der absorbierte Bruchteil berechnet und daraus auf die Ionisation geschlossen wird, die zustande käme, wenn in jeder Wellenlänge der reflektierte Strahl vom Gas *zur Gänze* absorbiert würde.

2. Daß der Kristall die verschiedenen Wellenlängen ungleich stark reflektiert.

3. Daß dem Spektrum erster Ordnung noch Spektren von höherer Ordnung überlagert sind.

4. Daß die Strahlung auf dem Wege von der Antikathode bis zur Ionisationskammer eine Änderung der spektralen Intensitätsverteilung durch das Glas der Röhre und die durchsetzte freie Luftstrecke erfährt, indem die verschiedenen Wellenlängen von Glas und Luft in verschiedenem Grade absorbiert werden. Schließlich ist noch

5. die Absorption zu berücksichtigen, welche die Strahlung in der Antikathode selbst erfährt. Der Entstehungsort der Röntgenstrahlen ist ja nicht die Antikathodenoberfläche selbst, sondern liegt in einer gewissen Tiefe unterhalb der Oberfläche, so daß die Strahlung schon auf dem Wege zur Oberfläche eine teilweise Absorption erfährt, die besonders in

den langen Wellen infolge der hohen Ordnungszahl des Antikathodenmetalles nicht unerheblich ist.

Alle diese Einflüsse entstellen das Spektrum und müssen berechnet werden, um aus der beobachteten die wahre Intensitätsverteilung zu rekonstruieren. Genau genommen, müßte noch in Betracht gezogen werden, daß das Verhältnis zwischen Ionisation und absorbierter Strahlungsenergie vermutlich nicht für alle Wellenlängen dasselbe ist. Nach Boos[1]) nimmt die ionisierende Wirkung bei gleicher absorbierter Energie mit der Wellenlänge zu; da indessen diese Abhängigkeit der Ionisation von der Wellenlänge sich derzeit noch nicht zuverlässig berechnen läßt, wollen wir sie vorderhand unberücksichtigt lassen und die Ionisation, vorbehaltlich einer späteren Korrektur, proportional der absorbierten Strahlungsenergie setzen.

b) *Das Spektrum in Abhängigkeit von Spannung und Antikathodenmetall.* Die große Zahl der Fehlerquellen bringt es mit sich, daß nur wenige der über die Abhängigkeit des Spektrums von Spannung und Antikathode angestellten Untersuchungen als einwandfrei verwertet werden können. Die meisten Untersucher beschränkten sich darauf, das Spektrum iontometrisch auszumessen, in der Voraussetzung, daß die gemessenen Werte, die nicht oder nur ungenügend korrigiert wurden, als spektrale Intensitäten gelten könnten. So wurden von A. W. Hull und M. Rice[2]), sowie von C. T. Ulrey[3]) keine der Fehlerquellen 1 bis 5 berücksichtigt. Eine größere Bedeutung kommt den Arbeiten A. Dauvilliers[4]) zu, der seine Messungen auf die Fehler 1 bis 4 korrigierte und nur die Absorption der Strahlung innerhalb der Antikathode nicht berücksichtigte. Als völlig zuverlässig kommen für uns lediglich die Messungen H. Kulenkampffs[5]) in Betracht, die sich allerdings nur auf einen relativ kleinen Bereich niederer Spannungen (von 7 bis 12 KV.) erstrecken, aber mit größter Sorgfalt unter Rücksichtnahme auf alle die angeführten Fehlerquellen an acht verschiedenen Antikathodenmetallen vorgenommen wurden.

---

1) B. Boos, Zeitschr. f. Phys. 10. S. 1. 1922.
2) A. W. Hull und M. Rice, Proc. Nat. Acad. of Sc. 2. S. 265. 1916.
3) C. T. Ulrey, Phys. Rev. 11. S. 401. 1918.
4) A. Dauvillier, Dissertation 1920.
5) H. Kulenkampff, Ann. d. Phys. 69. S. 548. 1922.

Die Spannungen wurden von einer Akkumulatorenbatterie geliefert, waren also streng konstant; auf exakte Messung der Röhrenstromstärke wurde besonderer Wert gelegt. Die korrigierten Werte der spektralen Intensitäten ließen überraschend einfache Gesetzmäßigkeiten erkennen, wenn in der graphischen Darstellung die auf Frequenzen bezogenen Intensitäten

$$J_\nu = \frac{c}{\nu_2} \cdot J_\lambda$$

als Funktion der Schwingungszahl ν aufgetragen wurden. Es ergab sich dann, daß die zu einem gegebenen Antikathodenmetall und einer bestimmten Spannung gehörigen Werte der J_ν *zum größten Teil auf einer geraden Linie liegen.* Nur in der unmittelbaren Umgebung der maximalen Schwingungszahl ν_0 weichen die J_ν von der Geraden nach unten hin ab (vgl. Fig. 3, in der die gemessenen Werte durch + bezeichnet sind). Die Gerade schneidet in der Verlängerung die ν-Achse in einem Punkte ν_0', der über ν_0 hinaus liegt. Der Abstand $\nu_0' - \nu_0$, von Kulenkampff „Knickgröße" genannt, ist je nach dem Metall der Antikathode verschieden, von der Spannung dagegen unabhängig. Im Gebiet der kleinen Spannungen erscheint das Gesetz der geraden Linie nicht mehr streng erfüllt, indem die Intensitätskurve sich nach unten krümmt. Kulenkampff nimmt an, daß diese Krümmung, die er für nicht reell hält, durch die im Gebiet der langen Wellen nicht mehr sichere Berechnung der Absorption innerhalb der Antikathode verursacht sei.

Für die Abhängigkeit der Intensitätsverteilung vom Potential ergab sich ein einfaches Gesetz, indem die geraden Linien, die den verschiedenen Spannungen entsprechen, *einander parallel sind und die Größe des Knickes sich von der Spannung als unabhängig erweist.* Der untersuchte Spannungsbereich ist zu klein, um die Bedeutung dieses Ergebnisses abschätzen zu können. Sollte ihm Allgemeingültigkeit zukommen, so könnten wir die Energieverteilung einer Strahlung von beliebiger Spannung dadurch in einfachster Weise festlegen, daß wir vom Punkte ν_0' ($= \nu_0 +$ dem für alle Spannungen gleichen Abstand $\nu_0' - \nu_0$) aus eine Gerade ziehen. Auf dieser Geraden würden dann die Werte der J_ν für alle jene ν liegen, die der maximalen Schwingungszahl nicht zu nahe sind. Vorderhand aber

können wir das Gesetz nur für den Bereich der untersuchten Spannungen als gesichert betrachten.

Für die gesamte Energie des kontinuierlichen Spektrums ergibt sich aus den Messungen mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit, daß sie proportional dem Quadrat der Spannung ansteigt.

Der Funktion J_ν kommt, falls die J_ν-Werte tatsächlich auch im Gebiet der kleinen ν auf einer Geraden liegen, ein Maximum nicht zu. Wohl aber weist die auf Wellenlängen bezogene Intensität $J_\lambda = \frac{J_\nu \cdot \nu^2}{c}$ ein Maximum auf; für die zugehörige Wellenlänge findet Kulenkampff das Gesetz

$$\lambda_{max} = 1{,}5\,\lambda_0 \frac{1}{1 + \frac{b}{c} \cdot Z\lambda_0},$$

wobei b eine Konstante vom Wert 0,0025 und Z die Ordnungszahl der Antikathode bedeutet. Der als Faktor von λ_0 auftretende Bruch nähert sich mit wachsender Spannung dem Wert 1, so daß im Gebiet der hohen Spannungen $\lambda_{max} = 1{,}5\,\lambda_0$ gilt. Dauvillier gibt $\lambda_{max} = 1{,}3\,\lambda_0$ an; der Unterschied mag, wenigstens zum Teil, daher rühren, daß Dauvillier die Absorption in der Antikathode nicht berücksichtigt hat, seine Messungen sich also auf eine gefilterte Strahlung beziehen; Filterung hat aber zur Folge, daß sich die Stelle der maximalen Intensität gegen das kurzwellige Ende des Spektrums hin verschiebt.

Was die Abhängigkeit des Spektrums vom Metall der Antikathode betrifft, so findet Kulenkampff, daß die bei gleicher Spannung verschiedenen Metallen entsprechenden Geraden sich voneinander sowohl in der Knickgröße $\nu_0' - \nu_0$, als auch in der Neigung gegen die ν-Achse unterscheiden. Beide Größen nehmen mit steigender Ordnungszahl der Antikathode zu. Die Zunahme der Neigung erfolgt so, daß der Tangens des Winkels, den die J_ν-Gerade mit der ν-Achse einschließt, proportional mit Z ansteigt. Wie leicht einzusehen ist, muß ungefähr im selben Maß auch die gesamte Intensität des Spektrums wachsen.

c) *Das Spektrum in Abhängigkeit von der Emissionsrichtung.* Daß die Strahlung einer Röntgenröhre sich in den verschiedenen von der Antikathode ausgehenden Richtungen sowohl in der

Intensität als in der Härte verschieden verhält, geht bereits aus den an spektral nicht zerlegten Strahlungen vorgenommenen Versuchen von W. C. Kaye[1]) und J. Stark[2]) hervor. Der erstere benutzte als Antikathode eine dünne Al-Folie, die von den Kathodenstrahlen nahe senkrecht getroffen wurde und konnte nachweisen, daß die von der Folie in der Richtung des Kathodenstrahles ausgesandte Strahlung intensiver und härter war als in der entgegengesetzten Richtung. Stark kam zu denselben Ergebnissen; er nahm, um die störende Eigenstrahlung auszuschalten, eine Antikathode aus Kohle und stellte fest, daß die Schwärzung eines Films, der innerhalb der Röhre im Kreis um die Antikathode gelegt war, in den verschiedenen Emissionsrichtungen verschieden intensiv ausfiel. Auch die Härte der Strahlung erwies sich, wie Messungen der Absorption in Al ergaben, als abhängig von der Richtung. Die Messungen der Härte sind in Fig. 1 wiedergegeben, in

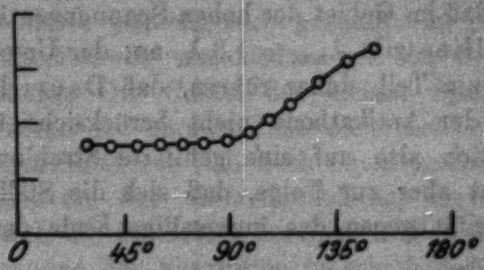


Fig. 1.

der als Abszisse der Winkel Θ zwischen der Richtung des beobachteten Röntgenstrahles und der des Kathodenstrahles, als Ordinate der Absorptionsindex in Al aufgetragen ist. Die Figur zeigt, daß die Absorbierbarkeit von $\Theta = 150°$ bis $\Theta = 90°$ erheblich abnimmt, um weiterhin nahe unverändert zu bleiben.

Aus späteren Untersuchungen W. Friedrichs[3]) ging hervor, daß das Maximum der Intensität nicht senkrecht zur

1) W. C. Kaye, Cambr. Proc. 15. S. 289. 1909.
2) J. Stark, Phys. Zeitschr. 10. S. 902. 1909.
3) W. Friedrich, Ann. d. Phys. 39. S. 877. 1912.

Richtung des Kathodenstrahles, sondern in einer Richtung ausgestrahlt wird, die zwischen $\Theta = 0°$ und $\Theta = 90°$ liegt, ein Ergebnis, das nach einer von Sommerfeld entwickelten Theorie zu erwarten war. Der dem Maximum entsprechende Winkel wurde kleiner, wenn die Spannnung gesteigert wurde oder in der Strahlung durch ein Filter die langwelligen Komponenten ausgelöscht wurden. Weiterhin konnte Friedrich in der Richtung $\Theta = 0°$ ein relatives Minimum der Intensität feststellen. Dieselben Ergebnisse wie Friedrich erhielt auf Grund einer verbesserten Versuchsanordnung W. W. Loebe.[1])

Endgültig konnte die Frage des Richtungseinflusses nur durch Messungen, die an spektral zerlegten Strahlungen vorgenommen wurden, entschieden werden. Einmal schon deshalb, weil nur auf diese Weise eine exakte Trennung der kontinuierlichen von der Eigenstrahlung erreichbar war; diese Trennung ist aber unerläßlich, da die überlagerte Eigenstrahlung die Gesetze der Richtungsabhängigkeit verdeckt. Hauptsächlich ist aber die Spektralanalyse deshalb von Wichtigkeit, weil sie darüber Aufschluß gibt, durch welche Veränderungen des Spektrums die beobachteten Härteunterschiede bedingt werden. Von vornherein sind zwei Möglichkeiten denkbar. Entweder ist die Grenzwellenlänge nicht in allen Richtungen dieselbe, sondern wird mit abnehmendem Azimut Θ kleiner, oder aber es kommt die verschiedene Härte dadurch zustande, daß bei durchwegs gleicher Grenzwellenlänge die spektrale Energieverteilung sich mit der Richtung ändert, indem die Stelle λ_{max} sich mit abnehmendem Θ nach der Seite der kurzen Wellen hin verschiebt. Um zwischen diesen beiden Möglichkeiten zu entscheiden, untersuchte E. Wagner[2]) die spektral zerlegte Strahlung einer Spannung von 8000 Volt in den Richtungen $\Theta = 150°$ und $\Theta = 90°$. Es ergab sich, daß das Spektrum beide Male mit derselben Grenzwellenlänge beginnt, *daß also ein Einfluß der Emissionsrichtung auf λ_0 nicht besteht.* Dagegen beeinflußt die Richtung die Art der spektralen Energieverteilung, indem das Maximum der Intensität für $\Theta = 90°$ bei einer kürzeren Wellenlänge liegt als für $\Theta = 150°$.

---

1) W. W. Loebe, Ann. d. Phys. 44. S. 1083. 1914.
2) E. Wagner, Phys. Zeitschr. 21. S. 621. 1920.

II. Theorie des kontinuierlichen Spektrums.

Die Aufgabe der Theorie ist nach dem Vorausgehenden in kurzen Worten die folgende. Es treffen auf die Antikathode Elektronen von einer einheitlichen Geschwindigkeit auf. Zu erklären ist:

1. Warum der Aufprall der einheitlich bewegten Elektronen nicht auch eine Strahlung von einheitlicher Wellenlänge, sondern ein kontinuierliches, auf der kurzwelligen Seite scharf begrenztes Spektrum von der beschriebenen, durch die Spannung bestimmten Intensitätsverteilung hervorruft?

2. Warum die Strahlung in den verschiedenen von der Antikathode ausgehenden Richtungen sich verschieden verhält?

a) *Statistik der auf die Antikathode übertragenen Bewegungen.* Um zu einer Theorie des kontinuierlichen Spektrums zu gelangen, haben wir zunächst die Frage zu beantworten, wie die auftreffenden Kathodenstrahlteilchen an der Antikathode abgebremst werden. Geschieht dies auf einen Ruck, oder aber vollzieht sich der Vorgang in mehreren Teilbremsungen? Es könnte scheinen, als ob die Ergebnisse der Lenardschen Untersuchungen, nach denen ein Kathodenstrahlteilchen in einem Atom entweder total abgebremst wird oder aber das Atom mit unverminderter Geschwindigkeit verläßt, für die erstere der beiden Möglichkeiten sprechen würde. Aber letzten Endes beweisen sie doch nur, daß die Abbremsung eines Elektrons sich innerhalb eines bestimmten engen Bereiches vollzieht, lassen jedoch die eigentliche Frage, auf die es uns ankommt, völlig offen. Wir werden allen Möglichkeiten gerecht werden, wenn wir annehmen, daß ein Kathodenstrahlteilchen im Elektronensystem desjenigen Atoms, durch das es aufgehalten wird, durchschnittlich eine gewisse Zahl N von Zusammenstößen erfährt und in jedem Zusammenstoß einen Teil seiner Energie an das getroffene Elektron oder den getroffenen Atomkern abgibt. Wenn wir von Zusammenstößen sprechen, so ist darunter gemeint, daß das Kathodenstrahlteilchen so nahe an einem Elektron oder dem Atomkern vorbeifliegt, daß es eine genügend starke elektrostatische Einwirkung erfährt, um von seiner Bahn abgelenkt zu werden und einen Teil seiner Bewegung auf das Zentrum des einwirkenden Feldes

zu übertragen. Treffen in der Sekunde Z Kathodenstrahlteilchen von der Geschwindigkeit v_0, also der Energie $E_0 = \frac{m v_0^2}{2}$ auf die Antikathode auf, so erhalten also im ganzen $Z \cdot N$ Elektronen (von den getroffenen Atomkernen wollen wir absehen) eine bestimmte Bewegung, die wir durch die Geschwindigkeitskomponenten $\dot{x}$, $\dot{y}$, $\dot{z}$ charakterisieren wollen. Unter diesen $Z \cdot N$ Elektronen, welche die Energie des Kathodenstrahls aufgenommen haben, wird es eine gewisse Anzahl geben, deren Geschwindigkeitspunkt in das Element $d\dot{x} \cdot d\dot{y} \cdot d\dot{z}$ des Geschwindigkeitsraumes fällt. Wir schreiben diese Zahl an zu $Z \cdot N \cdot w \cdot d\dot{x}\, d\dot{y}\, d\dot{z}$. Denken wir uns die X-Achse in die Richtung des Kathodenstrahles gelegt, so wird die Verteilungsdichte w eine Funktion der Geschwindigkeit $v = \sqrt{\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2}$ sowie des Winkels Θ sein, den Geschwindigkeit und X-Achse miteinander einschließen. Da die Zahl der Elektronen, deren Geschwindigkeit zwischen den Grenzen v und $v + dv$ und deren Geschwindigkeitsrichtung zwischen Θ und $\Theta + d\Theta$ liegt, gegeben ist durch $Z \cdot N \cdot w\, 2\pi \cdot v^2 \sin\Theta \cdot d\Theta \cdot dv$, so gilt zunächst

$$(1) \qquad Z \cdot N\, 2\pi \int_0^{v_0} \int_0^{\pi} w \cdot v^2 \sin\Theta \cdot dv \cdot d\Theta = Z \cdot N.$$

Weiter ist, da die gesamte Energie der $Z \cdot N$ getroffenen Elektronen aus der der aufschlagenden Kathodenstrahlteilchen stammt:

$$(2) \qquad Z \cdot N \cdot 2\pi \int_0^{v_0} \int_0^{\pi} m \frac{v^2}{2} w \cdot v^2 \sin\Theta \cdot dv \cdot d\Theta = Z \cdot E_0.$$

Schließlich fordert der Impulssatz, daß der gesamte Impuls $Z \cdot m v = Z\sqrt{2 E_0 m}$ des Kathodenstrahles sich in der Bewegung der getroffenen Elektronen wiederfindet. Da der Impuls die Richtung der x-Achse hat, so muß also sein:

$$(3) \qquad Z \cdot N \cdot 2\pi \int_0^{v_0} \int_0^{\pi} m v \cos\Theta \cdot w\, v^2 \sin\Theta \cdot dv \cdot d\Theta = Z \cdot \sqrt{2 E_0 m}.$$

Aus (1), (2) und (3) folgt, daß die Entropie S, die, von hier belanglosen Konstanten abgesehen, gegeben ist durch das Integral

$$\int_0^{v_0} \int_0^{\pi} v^2 w \log w \sin\Theta \cdot dv \cdot d\Theta,$$

ein Maximum wird, wenn

$$\log w + \alpha v^2 + \beta v \cos\Theta + \gamma = 0$$

oder

$$w = a \cdot e^{-\alpha v^2 - \beta v \cos\Theta}. \tag{4}$$

Die Konstanten a, α und β bestimmen sich aus den Gleichungen (1), (2) und (3), indem wir darin für w den Ausdruck (4) einsetzen. Um die Integrationen ausführen zu können, ersetzen wir in allen Integralen die obere Grenze v_0 durch ∞. Das bedeutet allerdings insofern einen Fehler, als wir auf die exakte Darstellung des Spektrums in der unmittelbaren Nähe der Grenzwellenlänge verzichten. Denn wenn wir Geschwindigkeiten oberhalb v_0 zulassen, so treten gemäß der Frequenzbedingung im Spektrum Wellenlängen unterhalb λ_0 auf. Immerhin läßt aber die Erwägung, daß w mit wachsendem v rasch abnimmt, erwarten — und der Erfolg hat die Erwartung gerechtfertigt —, daß der Fehler sich schon in kurzer Entfernung von λ_0 nicht mehr bemerkbar macht. Die Gleichung (1) ergibt zunächst:

$$2\pi a \int_0^\infty v^3 e^{-\alpha v^2} dv \int_0^\pi e^{-\beta v \cos\Theta} \sin\Theta \cdot d\Theta = 1.$$

Wir entwickeln hier $e^{-\beta v \cos\Theta}$ bis auf das Glied erster Ordnung. Der Fehler, der durch diese Entwicklung für große Werte von v zustande kommt, wird durch das Glied $e^{-\alpha v^2}$, das mit wachsendem v rasch auf Null sinkt, kompensiert. Wir erhalten:

$$\left\{ \begin{aligned} &2\pi a \int_0^\infty v^3 e^{-\alpha v^2} dv \int_0^\pi (1 - \beta v \cdot \cos\Theta) \sin\Theta \cdot d\Theta \\ &\qquad = 4\pi a \cdot \frac{\pi^{1/2}}{4\alpha^{3/2}} = a \left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{3/2} = 1. \end{aligned} \right. \tag{5}$$

Weiter ergibt die Gleichung (2):

$$\left\{ \begin{aligned} &2\pi a \frac{m}{2} \int_0^\infty v^2 e^{-\alpha v^2} dv \int_0^\pi (1 - \beta v \cos\Theta) \sin d\Theta \\ &\qquad = a m \frac{3\pi^{3/2}}{4\alpha^{5/2}} = \frac{E_0}{N}. \end{aligned} \right. \tag{6}$$

Schließlich folgt aus (3):

$$(7)\quad \left\{\begin{aligned} &2\pi a m \int_0^\infty v^3 e^{-a v^2} dv \int_0^\pi (1-\beta v\cos\Theta)\sin\Theta\cos\Theta\, d\Theta \\ &\quad = -2\pi a m \int_0^\infty v^3 e^{-a v^2} dv \cdot \beta v \frac{2}{3} = -\frac{1}{2} a m \beta \frac{\pi^{3/2}}{a^{3/2}} \\ &\quad = \frac{\sqrt{2 E_0 m}}{N}. \end{aligned}\right.$$

Aus (5), (6) und (7) ergeben sich für die Konstanten a, α und β die Werte:

$$(8)\quad a = \left(\frac{3m}{4\pi}\right)^{3/2}\left(\frac{N}{E_0}\right)^{5/2},\quad \alpha = \frac{3}{4} m \frac{N}{E_0},\quad \beta = -\frac{3}{2}\sqrt{\frac{2m}{E_0}}.$$

Damit wird die Verteilungsdichte w, wenn wir $\frac{m v^2}{2} = E$ setzen:

$$(9)\quad w = \text{const.}\left(\frac{N}{E_0}\right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{3NE}{2E_0} + 3\sqrt{\frac{E}{E_0}}\cos\Theta},$$

woraus für die Zahl $\mathfrak{N}$ der Elektronen, die eine Geschwindigkeit zwischen v und $v + dv$ und eine Richtung zwischen Θ und $\Theta + d\Theta$ erhalten, der Ausdruck folgt:

$$\mathfrak{N} = Z \cdot \text{const.}\left(\frac{N}{E_0}\right)^{3/2} \cdot N \cdot e^{-\frac{3NE}{2E_0} + 3\sqrt{\frac{E}{E_0}}\cos\Theta} \cdot v^2 \sin\Theta \cdot d\Theta \cdot dv$$

oder wenn wir $\frac{m v^2}{2} = E$, $m v\, dv = dE$ setzen und statt der Zahl Z die Stromstärke i einführen:

$$(10)\quad \mathfrak{N} = \text{const.}\, i \frac{N^{3/2}}{E_0^{3/2}} \cdot e^{-\frac{3NE}{2E_0} + 3\sqrt{\frac{E}{E_0}}\cos\Theta} \cdot \sqrt{E}\sin\Theta \cdot d\Theta \cdot dE.$$

b) *Die Umsetzung der Bewegungsenergie in Strahlung.* Um aus dem Ausdruck (10) die in Strahlung umgesetzte Energie zu berechnen, gehen wir von folgenden beiden Annahmen aus.

1. Ein Elektron strahlt, wenn es überhaupt die beim Zusammenstoß aufgenommene Energie E in Strahlung umsetzt (der Umsatz tritt, wie aus dem geringen Nutzeffekt der Röntgenstrahlenerzeugung hervorgeht, nur relativ selten ein), stets die *ganze* Energie E aus und zwar monochromatisch gemäß der Frequenzbedingung in der Schwingungszahl $\nu = \frac{E}{h}$. Diese Annahme steht in Einklang mit der Tatsache einer größten

Schwingungszahl ν_0, die dann zustande kommt, wenn ein Kathodenstrahlteilchen seine ganze Energie $E_0 = e \cdot V$ in einem einzigen Zusammenstoß verliert.

2. Die Wahrscheinlichkeit der Ausstrahlung soll vom Betrag der auszustrahlenden Energie E, also wegen $E = h \cdot \nu$ von der Schwingungszahl ν abhängen. Wir wollen die Art der Abhängigkeit vorderhand unbestimmt lassen und lediglich annehmen, daß die Wahrscheinlichkeit der Ausstrahlung proportional zu ν^n sei, d. h. daß von $\mathfrak{N}$ Elektronen, die zur Schwingungszahl ν gehören, der Bruchteil $k \cdot \mathfrak{N} \cdot \nu^n$ die Energie in Strahlung umsetzt, wobei k eine von ν unabhängige Konstante bedeutet. Den Wert des Exponenten werden wir später aus dem Vergleich mit der Erfahrung ableiten.

Auf Grund dieser Annahmen berechnet sich die von der Antikathode ausgehende Strahlung folgendermaßen. Der Ausdruck (10) gibt die Anzahl derjenigen Elektronen an, die bei der Röhrenstromstärke i in der Sekunde eine Bewegung erhalten, deren Energie zwischen den Grenzen E und $E + dE$ und deren Richtung zwischen Θ und $\Theta + d\Theta$ liegt. Von diesen $\mathfrak{N}$ Elektronen setzt nach Annahme 2 der Bruchteil $k\mathfrak{N} \cdot \nu^n$ die Energie in Strahlung um, deren Schwingungszahl zwischen

$$\nu = \frac{E}{h} \quad \text{und} \quad \nu + d\nu = \frac{E + dE}{h}$$

liegt. Setzen wir in $k\mathfrak{N}\nu^n$ den Ausdruck (10) ein und ersetzen wir gleichzeitig überall E und E_0 durch $h \cdot \nu$ und $h \cdot \nu_0$, so erhalten wir für die Zahl der strahlenden Elektronen

$$(11) \quad \text{const.}\, i \frac{N^{3/2}}{\nu_0^{3/2}} \cdot e^{-\frac{3N\nu}{2\nu_0} + 3\sqrt{\frac{\nu}{\nu_0}}\cos\Theta} \cdot \nu^{n+1/2} \cdot \sin\Theta \cdot d\Theta \cdot d\nu.$$

Es ist das die Zahl derjenigen Elektronen, die bei der Röhrenstromstärke i eine Strahlung, deren Schwingungszahl zwischen ν und $\nu + d\nu$ liegt, so in den Raum hinausschicken, daß der Impuls der Strahlung eine Richtung zwischen Θ und $\Theta + d\Theta$ hat. Daß wir hier auf den Impuls, den die Strahlung von den auftreffenden Elektronen übernimmt, Rücksicht nehmen, ist wesentlich, weil es gerade die Tatsache dieses Impulses ist, welche die Richtungsabhängigkeit der Röntgenstrahlung bedingt.

c) *Die Ausbreitung der Strahlung im Raum.* Die von den Elektronen (11) emittierte Energie wird, da der Impuls in der Richtung Θ liegt, im Raume nicht gleichmäßig, sondern mit Bevorzugung der Richtung Θ ausgestrahlt. Das Gesetz, nach welchem sich eine Strahlung von gegebenem Impuls über die einzelnen Richtungen des Raumes verteilt, wurde von Sommerfeld angegeben. Wird ein Elektron von der Geschwindigkeit $v = \beta \cdot c$ plötzlich auf Null abgebremst, so ist die Energie S, die unter dem Winkel ϑ gegen die Bewegungsrichtung des Elektrons emittiert wird, nach Sommerfeld gegeben durch

$$S = \text{const.} \frac{\beta^2 \sin^2 \vartheta}{(1 - \beta \cos \vartheta)^3} \cdot \quad (12)$$ [1])

S ist die Energie, welche durch die in der Richtung ϑ gelegte Flächeneinheit der Einheitskugel in der Sekunde hindurchtritt. Da $m \beta^2 c^2/2$ gleich der Energie E des gebremsten Elektrons ist, so können wir für S auch schreiben:

$$\left\{ \begin{aligned} S &= \text{const.} \frac{E \sin^2 \vartheta}{(1 - \beta \cos \vartheta)^3} = \text{const.} E (1 + 2\beta \cos \vartheta) \sin^2 \vartheta \\ &= \text{const.} E \sin^2 \vartheta \left(1 + 2 \sqrt{\frac{2E}{m c^2}} \cos \vartheta\right). \end{aligned} \right. \quad (13)$$

Der Ausdruck (13) gibt das Gesetz an, nach welchem sich eine Strahlung von der Energie E auf die einzelnen Richtungen des Raumes verteilt. ϑ ist der Winkel zwischen der betrachteten Emissionsrichtung und der Richtung des Strahlimpulses.

Mittels des Ausdruckes (13) können wir nun die Strahlung berechnen, die im Intervall von ν bis $\nu + d\nu$ pro Sekunde unter irgendeinem Winkel Θ_0 gegen die Richtung des Kathodenstrahles emittiert wird. Der Ausdruck (11) gibt, wie erwähnt, die Zahl derjenigen Elektronen an, deren Strahlung im Inter-

1) A. Sommerfeld, Phys. Zeitschr. 10. S. 9. 1909. Man könnte statt des Ausdruckes (12) versuchsweise auch den benützen, den Sommerfeld für die Strahlung berechnet, die durch ein gleichförmig verzögertes Elektron erregt wird. Im Ausdruck (13) würde dann statt $2\beta \cos \vartheta$ das Glied $^4/_3 \beta \cos \vartheta$ auftreten und in den folgenden Berechnungen überall der Faktor 2 durch $^4/_3$ zu ersetzen sein. Welchem der beiden Ausdrücke die größere Berechtigung zukommt, wird sich erst an der Hand exakter Versuche über die Richtungsabhängigkeit der Röntgenstrahlen entscheiden lassen.

vall von ν bis $\nu + d\nu$ liegt und deren Impuls mit der Richtung des Kathodenstrahles einen Winkel zwischen Θ und $\Theta + d\Theta$ einschließt. Wir führen nun noch den Azimutalwinkel φ (Fig. 2) ein und berechnen vorerst die Zahl jener im Intervall ν, $\nu + d\nu$ strahlenden Elektronen, deren Impulsrichtung zwischen den Grenzen Θ und $\Theta + d\Theta$, φ und $\varphi + d\varphi$ liegt. Die Bedeutung von φ ist aus der Fig. 2 zu ersehen, in der als x-Richtung die Richtung des Kathodenstrahles genommen ist; φ ist der Winkel zwischen der xy-Ebene und derjenigen durch die x-Achse gelegten Ebene, in welcher der in Betracht gezogene Impuls liegt. Die Zahl derjenigen Elektronen, die im Intervall ν, $\nu + d\nu$ strahlen und deren Impulsrichtung zwischen den Grenzen Θ, $\Theta + d\Theta$, φ, $\varphi + d\varphi$ liegt, ergibt sich aus (11) zu

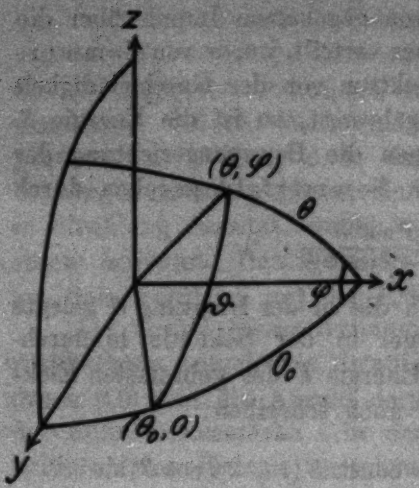


Fig. 2.

$$(14)\quad \mathfrak{N}' = \text{const.}\,\frac{d\varphi}{2\pi}\, i\, \frac{N^{s/2}}{\nu_0^{s/2}}\, e^{-\frac{3N\nu}{2\nu_0} + 3\sqrt{\frac{\nu_0}{\nu}}\cos\Theta} \cdot \nu^{n+1/2} \sin\Theta \cdot d\Theta \cdot d\nu .$$

Jedes dieser $\mathfrak{N}'$ Elektronen sendet unter dem Winkel ϑ gegen die Richtung Θ, φ nach (13) durch die Flächeneinheit der Einheitskugel eine Strahlung im Betrage von

$$\text{const.}\, E \sin^2\vartheta \left(1 + 2\sqrt{\frac{2E}{mc^2}}\cos\vartheta\right)$$
$$= \text{const.}\, h\nu \sin^2\vartheta \left(1 + 2\sqrt{\frac{2h\nu}{mc^2}}\cos\vartheta\right).$$

Das gibt im ganzen eine Strahlung im Betrage von

$$(15)\quad \left\{ \begin{array}{l} \text{const.}\, i\, \dfrac{N^{s/2}}{\nu_0^{s/2}}\, e^{-\frac{3N\nu}{2\nu_0} + 3\sqrt{\frac{\nu}{\nu_0}}\cos\Theta} \\ \quad \cdot \nu^{n+3/2} \sin\Theta\, d\Theta\, d\nu\, d\varphi \sin^2\vartheta \left(1 + 2\sqrt{\dfrac{2h\nu}{mc^2}}\cos\vartheta\right). \end{array} \right.$$

Diese Strahlung des Intervalles $\nu, \nu + d\nu$ rührt her von jenen Elektronen, deren Impulsrichtung zwischen $\Theta, \Theta + d\Theta, \varphi, \varphi + d\varphi$ liegt und geht von der Antikathode in einer Richtung aus, die mit Θ, φ den Winkel ϑ einschließt.

Aus (15) berechnen wir nun die gesamte Strahlung, die unter irgendeinem Winkel Θ_0 gegen die Kathodenstrahlrichtung zustande kommt und $\sec^{-1}$ durch die Flächeneinheit der Einheitskugel hindurchtritt. Die Richtung, für welche wir die Strahlung berechnen wollen und die mit der des Kathodenstrahles den Winkel Θ_0 einschließt, soll in der xy-Ebene liegen (Fig. 2). Diese Richtung ist jeder anderen vom selben Winkel Θ_0 natürlich völlig gleichwertig. Wie aus der Figur hervorgeht, ist

$$\cos\vartheta = \cos\Theta\cos\Theta_0 + \sin\Theta\sin\Theta_0\cos\varphi. \tag{16}$$

Um die gesamte Strahlung der Richtung Θ_0 zu finden, haben wir den Ausdruck (16) in (15) einzusetzen und über den Winkel Θ von 0 bis π, über φ von 0 bis 2π zu integrieren. Wir erhalten dadurch für die Strahlung $J_{\nu\Theta_0}$:

$$J_{\nu\Theta_0} = \text{const.}\, i\frac{N^{3/2}}{\nu_0^{3/2}} \cdot e^{-\frac{3N\nu}{2\nu_0}} \cdot \nu^{n+1/2} \int e^{3\sqrt{\frac{\nu}{\nu_0}}\cos\Theta} \sin\Theta \cdot d\Theta(1-\cos^2\vartheta)\left(1 + 2\sqrt{\frac{2h\nu}{mc^2}}\cos\vartheta\right)d\varphi.$$

Das Integral gibt nach Einsetzen für ϑ und Einführung der Abkürzung K_1 für $2\sqrt{\frac{2h\nu}{mc^2}}$:

$$\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} e^{3\sqrt{\frac{\nu}{\nu_0}}\cos\Theta} \sin\Theta \cdot d\Theta \cdot d\varphi (1 - \cos^2\Theta\cdot\cos^2\Theta_0 - \sin^2\Theta \cdot \sin^2\Theta_0\cos^2\varphi - 2\cos\Theta\cos\Theta_0\sin\Theta\sin\Theta_0\cos\varphi) \cdot (1 + K_1\cos\Theta\cos\Theta_0 + K_1\sin\Theta\sin\Theta_1\cos\varphi).$$

Multiplizieren wir aus und lassen wir diejenigen Glieder fort, die zum Integral keinen Beitrag liefern, so erhalten wir:

$$\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} e^{3\sqrt{\frac{\nu}{\nu_0}}\cos\Theta} \sin\Theta \cdot d\Theta \cdot d\varphi (1 + K_1\cos\Theta\cdot\cos\Theta_0 - \cos^2\Theta \cdot \cos^2\Theta_0 - K_1\cos^2\Theta_0\cdot\cos^2\Theta - \sin^2\Theta\cdot\sin^2\Theta_0 \cdot \cos^2\varphi - 3K_1\cos\Theta\cdot\cos\Theta_0\cdot\sin^2\Theta\cdot\sin^2\Theta_0 \cdot\cos^2\varphi) = J_1 + K_1\cos\Theta_0\cdot J_2 - \cos^2\Theta_0\cdot J_3 - K_1\cos^2\Theta_0 \cdot J_4 - \sin^2\Theta_0\cdot J_5 - 3K_1\cos\Theta_0\sin^2\Theta_0\cdot J_6.$$

Die Integrale J lassen sich sämtlich durch partielle Ausführung zurückführen auf das Integral

$$J_1 = \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} e^{3\sqrt{\frac{\nu}{\nu_0}}\cos\Theta} \cdot \sin\Theta \cdot d\Theta \cdot d\varphi .$$

Der Wert desselben ist, wenn wir zur Abkürzung

$$3\sqrt{\frac{\nu}{\nu_0}} = K$$

setzen:

$$J_1 = \frac{1}{K}(e^K - e^{-K}) \cdot 2\pi .$$

oder einfach $\frac{2\pi}{K} e^K$, da wir e^{-K} gegen e^K vernachlässigen können. Die Ausführung der übrigen Integrale ergibt, immer unter Vernachlässigung von e^{-K}:

$$J_2 = J_1\left(1 - \frac{1}{K}\right) = J_1 \cdot c_2 ; \qquad c_2 = 1 - \frac{1}{K},$$

$$J_3 = J_1\left(1 - \frac{2}{K} + \frac{2}{K^2}\right) = J_1 \cdot c_3 ; \qquad c_3 = \left(1 - \frac{2}{K} c_2\right),$$

$$J_4 = J_1\left(1 - \frac{3}{K} + \frac{6}{K^2} - \frac{6}{K^3}\right) = J_1 \cdot c_4 ; \qquad c_4 = \left(1 - \frac{3}{K} c_3\right),$$

$$J_5 = J_1 \frac{1}{2}\left(\frac{2}{K} - \frac{2}{K^2}\right) = J_1 \cdot c_5 ; \qquad c_5 = \frac{1}{2}\left(1 - c_2\right),$$

$$J_6 = J_1 \frac{1}{2}\left(\frac{2}{K} - \frac{6}{K^2} + \frac{6}{K^3}\right) = J_1 \cdot c_6 ; \qquad c_6 = \frac{1}{2}\left(c_2 - c_4\right).$$

Somit erhalten wir für die Strahlungsintensität J_ν in der Richtung Θ_0:

$$(17)\quad \left\{ \begin{aligned} J_{\nu\Theta_0} = \text{const.}\, i \frac{N^{2/3}}{\nu_0} e^{-\frac{3N\nu}{2\nu_0} + 3\sqrt{\frac{\nu}{\nu_0}}} \cdot \nu^{n+1} \big(1 - c_3 \cos^2\Theta_0 \\ - c_5 \sin^2\Theta_0 - 2\sqrt{\frac{2h\nu}{mc^2}} \cos\Theta_0 (c_4 \cos^2\Theta_0 - c_2 \\ + 3 c_6 \sin^2\Theta_0)\big) . \end{aligned} \right.$$

Für $\Theta_0 = 90°$ vereinfacht sich der Ausdruck zu

$$(18)\qquad J_{\nu\pi} = \text{const.}\, i \frac{N^{2/3}}{\nu_0} e^{-\frac{3N\nu}{2\nu_0} + 3\sqrt{\frac{\nu}{\nu_0}}} \nu^{n+1} (1 - c_5),$$

wobei

$$c_5 = \frac{1}{2}\left[1 - \left(1 - \frac{2}{K}\left[1 - \frac{1}{K}\right]\right)\right] = \frac{1}{K}\left(1 - \frac{1}{K}\right)$$

$$= \frac{1}{3}\sqrt{\frac{\nu_0}{\nu}}\left(1 - \frac{1}{3}\sqrt{\frac{\nu_0}{\nu}}\right).$$

Ersetzen wir schließlich noch ν durch $\frac{c}{\lambda}$, $d\nu$ durch $\frac{c\,d\lambda}{\lambda^2}$, so ergibt sich für die auf Wellenlängen bezogene spektrale Intensität J_λ der Ausdruck:

$$(19)\quad J_{\lambda_m} = \text{const.}\, i N^{n/2} \lambda_0 \cdot e^{-\frac{3N\lambda_0}{2\lambda} + 3\sqrt{\frac{\lambda_0}{\lambda}}} \cdot \frac{1}{\lambda^{n+3}} (1 - c_\delta).$$

Der Faktor $1 - c_\delta$ ist für einen großen Wertbereich von λ/λ_0 nahezu konstant, so daß seine Veränderlichkeit ohne großen Fehler vernachlässigt werden kann.

III. Vergleich der Theorie mit der Erfahrung.

a) *Bestimmung der Konstanten N und n.* Die Theorie läßt im Ausdruck für die spektrale Intensität J_ν zwei Konstante, die durchschnittliche Zahl N der Zusammenstöße, sowie den Exponenten n, der die Wahrscheinlichkeit der Emission regelt, unbestimmt. Zur Ermittlung von N stehen uns zwei Wege offen. Wir können entweder so vorgehen, daß wir den Ausdruck (19), der die spektrale Intensitätsverteilung in der Richtung $\Theta_0 = 90$, senkrecht zur Richtung des Kathodenstrahles, angibt, nach λ differenzieren und durch Nullsetzen des Differentialquotienten eine Beziehung zwischen N und der Wellenlänge λ_{max} des Intensitätsmaximums herstellen; diese Beziehung kann dann, indem wir für λ_{max} den empirisch gefundenen Ausdruck I. b) einsetzen, in eine solche zwischen der Zahl N und der Spannung V, sowie der Ordnungszahl Z verwandelt werden. Oder aber wir können N aus der „Knickgröße" (vgl. I. b) berechnen, was der sicherere Weg sein wird, da hier N nicht aus einem einzigen Meßwert, sondern dem gesamten Verlauf der Intensitätskurve abgeleitet wird.

Da die Knickgröße nur für einen kleinen Spannungsbereich sicher bekannt ist, werden wir die Bestimmung von N am besten nach beiden Methoden vornehmen. Wir erhalten durch Differenzieren des Ausdruckes (19), wenn wir dabei den Faktor $1 - c_\delta$, der, wie erwähnt, von λ nahe unabhängig ist, als eine Konstante betrachten:

$$\frac{dJ_\lambda}{d\lambda} = J_\lambda \left[\left(\frac{3N\lambda_0}{2\lambda^2} - \frac{3\sqrt{\lambda_0}}{2\sqrt{\lambda^3}} \right) \frac{1}{\lambda^{n+3}} - \frac{n+3}{\lambda^{n+4}} \right] = 0$$

oder

$$(20)\qquad \lambda_{max}^{1/3} = \lambda_0^{1/3}\left(-\frac{3}{4(n+3)} + \sqrt{\frac{9}{16(n+3)^2} + \frac{3N}{2(n+3)}}\right).$$

Liegt die Spannung nicht zu tief, so können wir nach Kulenkampff, unabhängig von der Art der Antikathode, $\lambda_{max} = 1{,}5\,\lambda_0$ setzen. Für n werden wir weiter unten den Wert 1 als den wahrscheinlichsten ableiten, da er dem Gesetz der Zunahme der Gesamtintensität mit dem Quadrat der Spannung entspricht. Durch Einsetzen dieser Werte in Gleichung (20) erhalten wir $N = 5{,}22$. Die von Kulenkampff untersuchten niederen Spannungen (7 bis 12 KV.), für die λ_{max}, gemäß der empirischen Formel (Ib) unterhalb $1{,}5\,\lambda_0$ liegt, ergeben für N etwas kleinere Werte von 4,90 bis 5,14. Daß die Zahl der Zusammenstöße mit sinkender Spannung etwas abnimmt, ist zu erwarten, da ein schnelles Kathodenstrahlteilchen, um zum Stillstand gebracht zu werden, offenbar einer größeren Zahl von Zusammenstößen bedarf, als eines von kleiner Geschwindigkeit. Es fällt jedoch auf, daß von einer gewissen ziemlich niedrig liegenden Spannung (etwa 20 KV.) an, der Wert von N sich nicht mehr wesentlich ändert

Mit den aus λ_{max} abgeleiteten Werten von N stimmen diejenigen Werte, die den von Kulenkampff gemessenen Knickgrößen am besten entsprechen, gut überein. Man findet durch Probieren, daß die gemessenen $\nu_0' - \nu_0$ für N Werte verlangen, die, mit V linear ansteigend, zwischen 4,94 und 5,14 liegen.

Um den Exponenten n zu ermitteln, gehen wir von der empirisch hinreichend gesicherten Tatsache aus, daß die gesamte Energie des kontinuierlichen Spektrums mit dem Quadrat der Spannung (oder wegen des Duane-Huntschen Gesetzes) umgekehrt proportional dem Quadrat von λ_0 zunimmt. Die gesamte Intensität J des Spektrums läßt sich für solche Spannungen, für die N nahe eine Konstante ist, leicht berechnen. Es ist

$$(21)\quad \begin{cases} J = \int_0^\infty J_\lambda \cdot d\lambda = \text{const.}\, i\,\lambda_0 \int_0^\infty e^{-\frac{3N\lambda_0}{2\lambda} + 3\sqrt{\frac{\lambda_0}{\lambda}}} \frac{1}{\lambda^{n+3}}(1-c_\lambda)\,d\lambda \\ \qquad = \text{const.}\, i\,\frac{\lambda_0}{\lambda_0^{n+2}} \int_0^\infty f\left(\frac{\lambda}{\lambda_0}\right) d\left(\frac{\lambda}{\lambda_0}\right), \end{cases}$$

wenn wir

$$e^{-\frac{3N\lambda_0}{2\lambda}+3\sqrt{\frac{\lambda_0}{\lambda}}}\cdot\left(\frac{\lambda_0}{\lambda}\right)^{n+3}(1-c_3)=f\left(\frac{\lambda_0}{\lambda}\right)$$

setzen. Es ergibt sich also J proportional zu $\frac{1}{\lambda_0^{n+1}}$, woraus, um Übereinstimmung mit der Erfahrung zu erreichen, für n der Wert 1 folgt. Die spektrale Intensität in der Richtung $\theta_0 = 90°$ wird damit

$$J_{\lambda_0} = \text{const.}\, i N^{3/2}\lambda_0\, e^{-\frac{3N\lambda_0}{2\lambda}+3\sqrt{\frac{\lambda_0}{\lambda}}}\cdot\frac{1}{\lambda^4}(1-c_3), \tag{22}$$

bzw.

$$J_{\nu_0} = \text{const.}\, i\frac{N^{3/2}}{\nu_0}e^{-\frac{3N\nu}{2\nu_0}+3\sqrt{\frac{\nu}{\nu_0}}}\cdot\nu^2(1-c_3). \tag{23}$$

b) *Das Spektrum in Abhängigkeit von der Spannung.* In Fig. 8 sind die nach (23) für die Spannungen $V = 7000$, 7850,

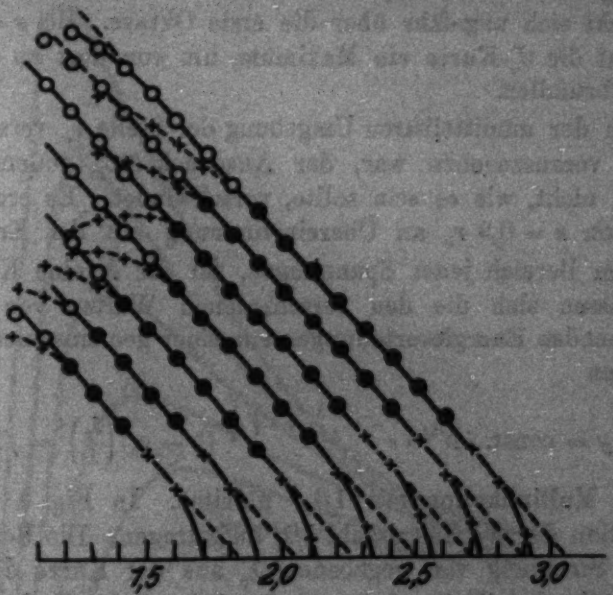


Fig. 8.

8750, 9600, 10470, 11200 und 11980 Volt berechneten Intensitätsverteilungen zusammen mit den von Kulenkampff gemessenen wiedergegeben, wobei als Abszissen die Schwingungszahlen ν (multipliziert mit 10^{-18}), als Ordinaten die auf ν

bezogenen spektralen Intensitäten J_ν aufgetragen sind. Die gemessenen Werte sind durch +, die berechneten durch ○ bezeichnet. Soweit die gemessenen Werte auf einer Geraden liegen, stimmen sie mit den theoretischen Intensitäten genau überein. Nur im Gebiet der kleinen Schwingungszahlen weichen die theoretischen und die gemessenen Kurven voneinander ab; während die ersteren sich annähernd geradlinig fortsetzen, krümmen sich die letzteren nach der Abszissenachse hin. Kulenkampff hält diese Abweichungen, die, wie aus der Figur hervorgeht, von durchaus unregelmäßiger Art sind, für nicht reell, sondern nimmt an, daß der geradlinige Anstieg der Kurven sich in Wirklichkeit bis $\nu = 0$ fortsetzt. Es muß indessen bemerkt werden, daß auch nach der Theorie die J_ν-Kurven nur ein gewisses Stück weit geradlinig verlaufen, um sich weiterhin nach unten zu krümmen; der geradlinige Anstieg reicht allerdings weiter als bei Kulenkampff und erstreckt sich ungefähr über die erste Oktave. Bei $\nu = 0{,}4\,\nu_0$ erreicht die J_ν-Kurve ein Maximum, um von dort an ziemlich steil abzufallen.

In der unmittelbaren Umgebung der Stelle ν_0 versagt, wie in II vorauszusehen war, der Ausdruck (23), indem er für $\nu = \nu_0$ nicht, wie es sein sollte, verschwindet. Es ergibt sich erst von $\nu = 0{,}9\,\nu_0$ an Übereinstimmung mit der Erfahrung.

Im Bereich jener Spannungen, für die N eine Konstante ist, lassen sich die den verschiedenen Werten von V entsprechenden Energieverteilungen aus einer gemeinsamen Grundfunktion

$$(24)\quad y = \text{const.}\, i N^{1/2} \cdot e^{-\frac{3N\lambda_0}{2\lambda} + 3\sqrt{\frac{\lambda_0}{\lambda}}(1-c_5)\left(\frac{\lambda_0}{\lambda}\right)^4} = f\left(\frac{\lambda}{\lambda_0}\right)$$

durch Multiplikation mit $1/\lambda_0^5$ ableiten. In Fig. 4 ist y als Funktion der Verhältniszahl λ/λ_0 aufgetragen. Die Berechnung einer Strahlung von gegebenem λ_0 aus der Kurve der Fig. 4 erfolgt in der Weise, daß man für jedes λ das Verhältnis λ/λ_0 bestimmt und der Kurve das zugehörige y entnimmt; der mit $1/\lambda_0^5$ multiplizierte Wert von y ist die gesuchte Intensität J_λ. Man erkennt leicht, daß die als Funktion von λ aufgetragene J_λ-Kurve sich mit abnehmendem λ_0 immer mehr zusammenschieben muß, da derselbe Bereich in λ/λ_0 zu einem um so

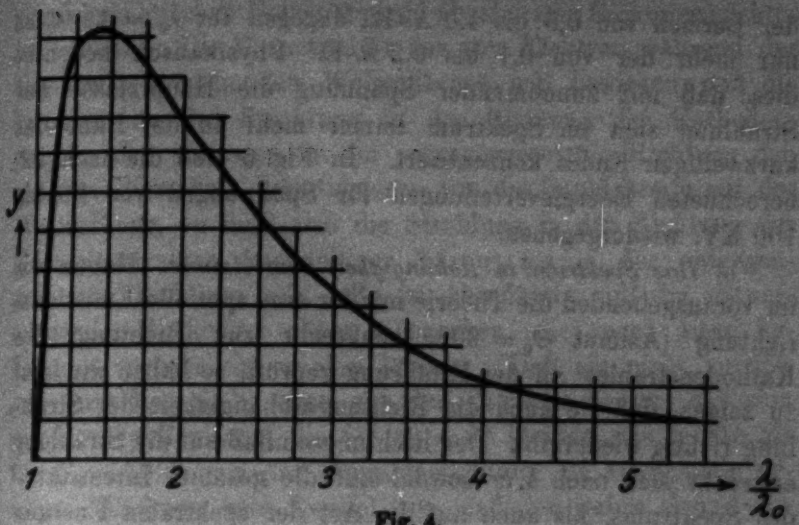


Fig. 4.

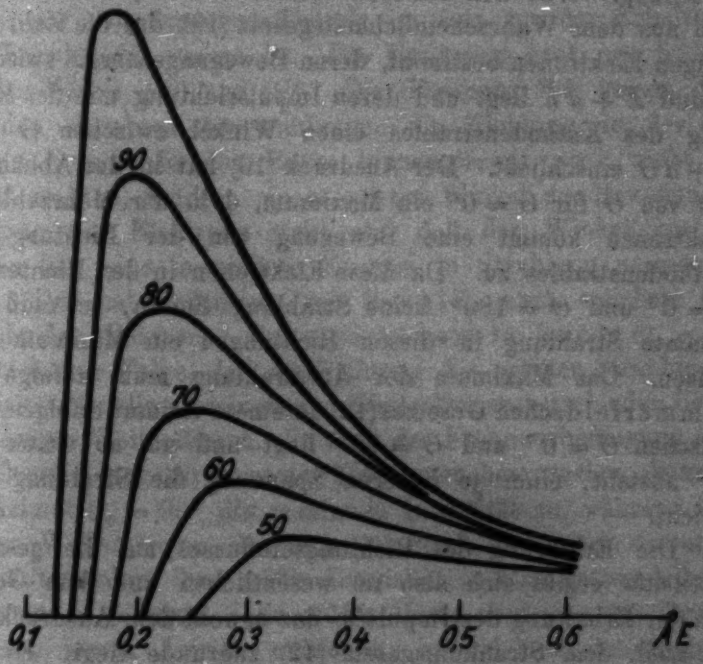


Fig. 5.

kleineren Bereich in λ gehört, je kleiner λ_0 ist. So entspricht z. B. dem Intervall von $\frac{\lambda}{\lambda_0} = 1$ bis $\frac{\lambda}{\lambda_0} = 2$ für $\lambda_0 = 0{,}5$ Å.-E.

der Bereich von 0,5 bis 1,0 Å.-E., dagegen für $\lambda_0 = 0{,}1$ Å.-E. nur mehr der von 0,1 bis 0,2 Å.-E. Physikalisch bedeutet dies, daß mit zunehmender Spannung die Hauptmasse der Strahlung sich im Spektrum immer mehr in der Nähe des kurzwelligen Endes konzentriert. In Fig. 5 sind die nach (22) berechneten Energieverteilungen für Spannungen von 50 bis 100 KV. wiedergegeben.

b) *Das Spektrum in Abhängigkeit vom Azimut.* Haben wir im vorausgehenden die Theorie nur für eine spezielle Emissionsrichtung (Azimut $\Theta_0 = 90°$, senkrecht zur Richtung des Kathodenstrahles) an der Erfahrung geprüft, so haben wir jetzt zu zeigen, daß sie auch die Richtungsabhängigkeit der Strahlung richtig wiedergibt. Der Richtungseinfluß auf die Strahlung erstreckt sich nach I. c) sowohl auf die gesamte Intensität J des Spektrums, als auch auf die Art der spektralen Energieverteilung. Was den ersteren Einfluß betrifft, so erklärt er sich aus dem Wahrscheinlichkeitsgesetz (10), das die Zahl derjenigen Elektronen bestimmt, deren Bewegungsenergie zwischen E und $E + dE$ liegt und deren Impulsrichtung mit der Richtung des Kathodenstrahles einen Winkel zwischen Θ und $\Theta + d\Theta$ einschließt. Der Ausdruck (10) hat in der Abhängigkeit von Θ für $\Theta = 0°$ ein Maximum, d. h. der Mehrzahl der Elektronen kommt eine Bewegung von der Richtung des Kathodenstrahles zu. Da diese Elektronen in den Richtungen $\Theta = 0°$ und $\Theta = 180°$ keine Strahlung liefern, so muß die gesamte Strahlung in diesen Richtungen ein Minimum aufweisen. Das Maximum der Ausstrahlung muß, zufolge des Sommerfeldschen Gesetzes (12), in einem Azimut erfolgen, das zwischen $\Theta = 0°$ und $\Theta = 90°$ liegt und um so weiter von 90° absteht, einer je höheren Spannung die Strahlung entspricht.

Die Erklärung des Richtungseinflusses auf die gesamte Intensität ergibt sich also im wesentlichen aus dem Gesetz von der Erhaltung des Impulses, das sowohl dem Ausdruck (10) als auch dem Strahlungsgesetz (12) zugrunde liegt. Es bedeutet in der Erkenntnis der Röntgenstrahlen einen wesentlichen Fortschritt, daß die Theorie im selben Satz auch die Erklärung für die Richtungsabhängigkeit der spektralen Energieverteilung findet. Die elementare Erklärung dieses früher aus

rein kinematischen Betrachtungen abgeleiteten Richtungseffektes ist bekannt. Die Exzentrizität der vom Elektron während der Bremsung ausgehenden Wellenflächen soll bewirken, daß die Impulsbreite der Strahlung in der Richtung des Kathodenstrahles den kleinsten, in der entgegengesetzten Richtung den größten Wert hat. Identifizieren wir die Impulsbreite mit der Wellenlänge, so muß also die Strahlung in der Richtung des Kathodenstrahles kurzwelliger (härter) als in der entgegengesetzten Richtung sein. Es ist überflüssig, auf die schwerwiegenden Bedenken näher einzugehen, die gegen diese Erklärung vorgebracht werden können. Daß sie nicht zutrifft, geht unwiderleglich schon aus der Tatsache hervor, daß sich die Grenzwellenlänge, die für $\Theta_0 = 0°$ kleiner sein müßte als für $\Theta_0 = 180°$, von der Emissionsrichtung als unabhängig erweist. Es kann kein Zweifel sein, daß der wahre Grund der Härteverschiedenheit nicht in einem Dopplereffekt, sondern im Sinne der vorgetragenen Theorie im Satz von der Erhaltung des Impulses zu suchen ist. Die Erklärung liegt, wie früher, in den Sätzen (10) und (12). Die Gleichung (12) besagt, daß bei den einzelnen Ausstrahlungen die Richtung, in der die größte Energie in den Raum hinausgesandt wird, nicht in einem rechten, sondern einem spitzen Winkel zur Bewegungsrichtung des Elektrons steht und daß der Winkel um so kleiner ist, eine je größere Energie in Strahlung umgesetzt wird. Das hat zusammen mit Satz (10), nach welchem die strahlenden Elektronen sich vorherrschend im Azimut $\Theta_0 = 0°$ bewegen, zur Folge, daß die Richtung der größten Strahlungsintensität für die verschiedenen Wellenlängen verschieden liegt. Denjenigen Wellenlängen, die nach der Frequenzbedingung aus der Energie langsam bewegter Elektronen hervorgehen, kommt im Azimut $\Theta_0 = 90°$ die maximale Intensität zu, während die kurzen Wellenlängen, die nach (12) stark dissymmetrisch ausgestrahlt werden, ihre größte Intensität in Richtungen haben, die unter 90° liegen. Die größte Härte wird nun die Strahlung in jenem Azimut aufweisen, in welchem die Hauptintensität der kurzwelligen Komponenten liegt, um von dort nach beiden Seiten hin weicher zu werden.

Deutlicher geht dies aus einer Untersuchung des Ausdruckes (23) hervor. Es ergibt sich aus ihm für das Ver-

hältnis der spektralen Intensitäten in den Richtungen Θ_0 und 90°:

$$(25)\quad \frac{J_\nu \Theta_0}{J_{\nu\infty}} = \frac{1 - c_2 \cos^2\Theta_0 - c_3 \sin^2\Theta_0 - 2\sqrt{\frac{2h\nu}{mc^2}} \cos\Theta_0 (c_4 \cos^2\Theta_0 - c_5 + 3c_6 \sin^2\Theta_0)}{1 - c_2},$$

wobei die Bedeutung der c in II. c) angegeben ist. Es ist bemerkenswert, daß im Verhältnis $\frac{J_\nu \Theta_0}{J_{\nu\infty}}$ weder N noch n auftritt, dieser Teil der Theorie daher von allen speziellen Annahmen über die Werte von N und n unabhängig ist. Eine allgemeine Diskussion der Gleichung (25) erweist sich ihrer Umständlichkeit wegen als unmöglich. Wir müssen uns daher mit der Berechnung eines konkreten Beispiels begnügen. In der nachstehenden Tabelle sind für eine Strahlung $\lambda_0 = 0{,}5$ Å.-E. (24,6 KV.) die Werte von $\frac{J_\nu \Theta_0}{J_{\nu\infty}}$ für fünf verschiedene Wellenlängen und zehn verschiedene Azimute berechnet. Aus den Zahlen

$\frac{\lambda}{\Theta_0}$	0,5 Å.-E.	0,6 Å.-E.	0,7 Å.-E.	0,8 Å.-E.	1,0 Å.-E.
180°	0,40	0,43	0,47	0,50	0,58
150°	0,51	0,55	0,58	0,60	0,64
135°	0,63	0,67	0,69	0,72	0,75
120°	0,77	0,79	0,82	0,83	0,86
105°	0,91	0,92	0,93	0,94	0,95
90°	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
75°	1,04	1,03	1,02	1,01	1,01
60°	1,01	1,00	1,00	0,99	0,98
45°	0,95	0,94	0,94	0,93	0,92
30°	0,85	0,86	0,86	0,86	0,86
0°	0,75	0,77	0,78	0,79	0,80

geht vor allem hervor, daß die Intensität des Spektrums in den Azimuten 0° und 180° ein Minimum aufweist. Die zu $\Theta_0 = 180°$ gehörigen Werte der J_ν betragen nur ungefähr 46 Proz. der entsprechenden Intensitäten im Azimut 90°. Das zweite Minimum in der Richtung $\Theta_0 = 0°$ liegt beträchtlich höher, die Verhältniszahl ist hier 0,77. Die genaue Lage des Intensitätsmaximums läßt sich der Tabelle nicht entnehmen, doch geht aus den Zahlen hervor, daß der zugehörige Winkel kleiner ist als 90°. Wie bereits erwähnt, ist die Richtung, in der eine Wellenlänge in maximaler Intensität emittiert wird, je nach

der Wellenlänge verschieden. Sie bestimmt sich aus der Gleichung

$$(26)\quad \sin\Theta_0\left(\cos^2\Theta_0+\frac{c_3-c_5}{3(c_4-3c_6)}\sqrt{\frac{m\,c^3}{2h\nu}}\cos\Theta_0+\frac{3c_6-c_3}{3(c_4-3c_6)}\right)=0,$$

die man durch Differenzieren des Ausdruckes (25) erhält. Die Lösung $\sin\Theta_0=0$ entspricht den beiden Minimen, die für alle Wellenlängen in denselben Richtungen auftreten, während der eingeklammerte Ausdruck, gleich Null gesetzt, die Lage des Maximums bestimmt. Das zum Maximum gehörige Θ_0 ergibt sich um so kleiner, je kleiner die Wellenlänge ist. So wird z. B., wie man durch Ausrechnen findet, die Wellenlänge 0,6 Å.-E. in der Richtung 75°, dagegen $\lambda=1{,}0$ Å.-E. im Azimut 80° am intensivsten ausgestrahlt. Hierin liegt die Erklärung für die von Friedrich gefundene Tatsache, daß die Richtung, in der eine *gefilterte* Strahlung das Maximum der Intensität aufweist, einen um so kleineren Winkel mit der Richtung des Kathodenstrahles einschließt, je weniger langwellige Komponenten das Strahlengemisch enthält, je stärker also gefiltert wird.

Aus den Zahlen der Tabelle geht weiter deutlich der Einfluß der Emissionsrichtung auf die Art der spektralen Energieverteilung hervor. Die relative Zusammensetzung der Strahlung ändert sich von $\Theta_0=90°$ bis $\Theta_0=180°$ in der Weise, daß die Intensität der kurzen Wellen rascher abnimmt als die der langen. So sinkt z. B. die Intensität von $\lambda=0{,}5$ Å.-E. auf den Bruchteil 0,40, die von $\lambda=1{,}0$ Å.-E. dagegen nur auf 0,53 des Anfangswertes. Von $\Theta_0=90°$ bis $\Theta_0=180°$ wird also die Strahlung im Gesamtcharakter immer weicher, da die langwelligen Komponenten sich relativ immer stärker ausprägen. Dagegen bleiben von $\Theta_0=90°$ bis $\Theta_0=0°$ die langwelligen Strahlen zunächst in der Intensitätszunahme hinter den kurzwelligen zurück, die Strahlung wird also härter. Die Änderung der relativen Zusammensetzung ist aber, wie aus der Tabelle hervorgeht, nur geringfügig. Die Richtung der größten Härte dürfte annähernd mit der der größten Intensität zusammenfallen. Von dort nimmt die Härte wieder ab, erreicht ungefähr für $\Theta_0=30°$ wieder ihren Anfangswert und sinkt dann sogar um ein weniges unterhalb desselben. *Die Strahlung ist im Azimut 0° etwas weicher als in der Richtung*

$\Theta_0 = 90°$. Dieses Ergebnis der Theorie ist sehr bemerkenswert; während nach der Wien-Sommerfeldschen Theorie die Härte von 180° bis 0° *gleichmäßig* zunehmen sollte, sieht die hier entwickelte Theorie eine wesentliche Zunahme der Härte *nur im Bereich von $\Theta_0 = 180°$ bis zum Azimut der größten Intensität voraus;* von dort an nimmt die Härte wieder etwas ab und sinkt schließlich sogar unterhalb ihres Wertes für $\Theta_0 = 90°$. Es sei darauf hingewiesen, daß dieses Ergebnis sich völlig mit dem in I. c) erwähnten Befunde Starks deckt. Eine Nachprüfung der Angaben Starks erscheint dringend wünschenswert.

Es mag noch bemerkt werden, daß der Ausdruck (25), aus dem die Zahlen der Tabelle berechnet wurden, nur eine erste Näherung darstellt; denn wir haben in II. b) den Sommerfeldschen Ausdruck (12) in der Weise benutzt, daß in der Reihenentwicklung des Bruches $\frac{1}{(1-\beta\cos\vartheta)^3}$ nur das Glied erster Ordnung berücksichtigt wurde. Ob diese Näherung genügt, wird sich erst entscheiden lassen, wenn einmal zuverlässige Messungen über die Richtungsabhängigkeit des kontinuierlichen Röntgenspektrums vorliegen. Doch ist vorauszusehen, daß mindestens qualitativ die Berücksichtigung höherer Glieder an den Ergebnissen nichts ändern wird.

IV. Kontinuierliches Röntgenspektrum und Planckscher Strahlungssatz.

Überblicken wir die in II. angestellten Überlegungen, so ergibt sich, daß die Entstehung der Röntgenstrahlen im Grunde keine andere ist, als die einer Wärmestrahlung; hier wie dort handelt es sich um die Umsetzung einer ungeordneten Elektronenbewegung in Strahlung und es liegt nur an gewissen durch die Besonderheit des Falles bedingten Nebenumständen, daß wir für die Energieverteilung im Röntgenspektrum nicht einen Ausdruck erhalten haben, der dem Planckschen Gesetz völlig analog ist. Auf die Beziehungen zwischen Röntgen- und Temperaturstrahlung weist besonders deutlich schon das Wiensche Verschiebungsgesetz hin, wonach die Wellenlänge λ_{max} der maximalen Intensität sich umgekehrt proportional der absoluten Temperatur des strahlenden Körpers verändert. Danach können

wir von jedem beliebigen Körper lediglich durch eine hinreichende Temperatursteigerung die Emission einer Strahlung erzwingen, die in der Wellenlänge der maximalen Intensität mit irgendeiner Röntgenstrahlung übereinstimmt. Die erforderliche Temperatur bestimmt sich aus dem Wienschen Gesetz zu $T = \frac{0{,}294}{\lambda_{max}}$. Wollten wir beispielsweise eine Wärmestrahlung erzeugen, die einer Röntgenstrahlung von 100 KV. ($\lambda_0 = 0{,}123$ Å.-E.) entspricht, so wäre dazu (da nach I. b) λ_{max} angenähert $= 1{,}5\ \lambda_0$) eine Erhitzung auf

$$\frac{0{,}294}{1{,}5 \cdot 0{,}123} \cdot 10^8 = 160 \text{ Millionen Grad}$$

nötig.

Diese enorme Temperatur wird in der Röntgenröhre durch den Aufprall der Elektronen bewirkt. Ist N die durchschnittliche Zahl der Zusammenstöße, die ein aufschlagendes Kathodenstrahlteilchen erfährt, so erhält ein getroffenes Elektron im Mittel eine Bewegung von der Energie eV/N. Dieser Bewegung entspricht, wenn wir sie nach Boltzmann gleich $\frac{3}{2} kT$ setzen, eine Temperatur im Betrage von $\frac{2}{3} \frac{eV}{kN}$. Für $V = 100$ KV. ergibt sich daraus, wenn wir für N den in III. a) benutzten Wert 5,14 annehmen, in guter Übereinstimmung mit dem Ergebnis von vorhin $T = 156 \cdot 10^6$.

Durchsichtiger wird der Zusammenhang zwischen Röntgen- und Wärmestrahlung, wenn wir an das Plancksche Gesetz der Energieverteilung im Wärmespektrum

$$J_\lambda = \frac{2c^2 h}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{ch}{k\lambda T}} - 1} \tag{27}$$

anknüpfen. Trifft die hier vertretene Auffassung der Röntgenstrahlung als einer Temperaturstrahlung, die von einzelnen besonders stark erhitzten Atomen der Antikathode ausgeht, zu, so muß das Gesetz (27) die Energieverteilung im Röntgenspektrum wenigstens angenähert wiedergeben, wenn wir für T den vorhin berechneten, der Spannung V entsprechenden Wert

$$T = \frac{2}{3} \frac{eV}{kN} \tag{28}$$

einsetzen. Das ist auch in der Tat der Fall. Vor allem läßt sich zeigen, daß die Substitution (28) zum richtigen Wert für die Wellenlänge λ_{max} führt. Diese Größe bestimmt sich aus (27) zu:

$$\lambda_{max} = \frac{c\,h}{4{,}965 \cdot T}.$$

Setzen wir darin für T den Wert (28) ein, so erhalten wir

$$\lambda_{max} = \frac{3}{2}\,\frac{N}{4{,}965}\,\frac{c \cdot h}{e\,V}$$

oder, da $c\,h/e\,V$ nach dem Gesetz der Grenzwellenlänge $= \lambda_0$ ist:

$$\lambda_{max} = 1{,}5\,\frac{N}{4{,}965}\,\lambda_0.$$

In III. a) haben wir gezeigt, daß im Bereich der von Kulenkampff untersuchten Spannungen der Wert von N zwischen 4,90 und 5,14 liegt, also sehr angenähert dem Nenner 4,965 entspricht. Vernachlässigen wir den kleinen, von der Spannung abhängigen Unterschied zwischen N und 4,965, so wird in Übereinstimmung mit Kulenkampff $\lambda_{max} = 1{,}5\,\lambda_0$. Dieses Ergebnis ist interessant, weil es zeigt, daß der von Kulenkampff für hohe Spannungen wahrscheinlich gemachte Faktor 1,5 möglicherweise eine Deutung aus dem in Gleichung (28) festgelegten Zusammenhang zwischen Spannung und Temperatur zuläßt.

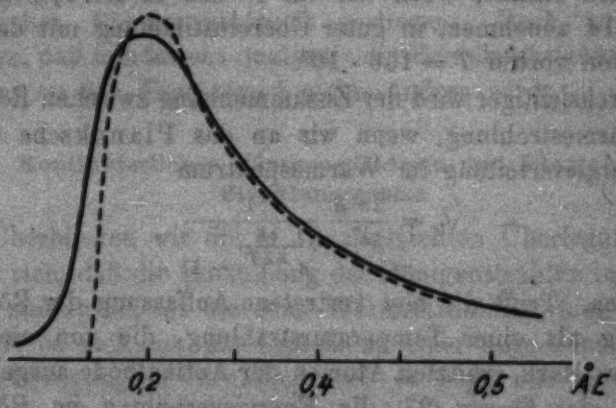


Fig. 6.

Daß Röntgen- und Wärmestrahlung, abgesehen von der Lage des Intensitätsmaximums auch in ihrer relativen Zusammensetzung einander ähnlich sind, geht aus Fig. 6 hervor, in der sich die gestrichelte Kurve auf die Energieverteilung einer Röntgenstrahlung von 100 KV., die ausgezogene auf die entsprechende Wärmestrahlung ($T = 156 \cdot 10^6$) bezieht.

Legen es diese Betrachtungen nahe, im kontinuierlichen Röntgenspektrum ein äußerst kurzwelliges Wärmespektrum zu sehen, so sei gleich hier auf eine besondere Eigentümlichkeit des strahlenden Körpers hingewiesen. Während die normale Wärmestrahlung ihre Entstehung stets einem einheitlich erwärmten endlichen Körper verdankt, geht die Röntgenstrahlung von einem punktweise erhitzten Körper aus. Die in (28) berechnete, nach Millionen Grad zählende Temperatur kommt der Antikathode ja nicht in ihrer ganzen Ausdehnung, sondern nur in jenen relativ wenigen Punkten zu, in denen gerade ein Zusammenstoß stattgefunden hat. Die unmittelbare Umgebung dieser durch den Zusammenstoß enorm erhitzten Atome ist relativ kalt und hat mit der Emission der Röntgenstrahlen nichts zu tun; denn hier übersteigt die Temperatur auch bei weißglühender Antikathode nicht einige tausend Grad.

Der letzterwähnte Umstand übt auf die Art der Strahlung keinen Einfluß aus; dagegen zwingt, worauf bereits in der Einleitung hingewiesen wurde, die besondere Art der ungeordneten Wärmebewegung, aus der sich die Röntgenstrahlung bildet, dieser Eigenschaften auf, die einer gewöhnlichen Wärmestrahlung durchaus fremd sind. Da die Wärmebewegung aus der Energie der gerichteten Kathodenstrahlen hervorgeht, so kommt ihr ein bestimmter Impuls zu, der sich auf die Strahlung überträgt und in ihr Richtungsunterschiede der Intensität und spektralen Zusammensetzung hervorruft. Da weiter der Wärmebewegung der Elektronen eine obere von der Spannung abhängige Grenze $e \cdot V$ gesetzt ist, so können sich in der Strahlung zufolge der Frequenzbedingung keine Schwingungszahlen ausbilden, die oberhalb eV/h liegen. Die Abhängigkeit von der Richtung sowie die einseitige Begrenzung bilden zwei spezifische Eigentümlichkeiten des Röntgenspektrums, die durch die besondere Art der zugrunde liegenden Wärmebewegung bedingt sind.

Abweichend vom Fall des Wärmespektrums ist weiter der Ausdruck für die mittlere Energie eines strahlenden Zentrums. Diese Energie ist nach II. a) in der Abhängigkeit von V gegeben durch eV/N, während sie für einen wärmestrahlenden Oszillator mit der Temperatur T bekanntlich in der Beziehung

$$\mathfrak{G} = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

steht. Die Größen V und T treten daher in den Strahlungsgesetzen nicht einander gleichwertig auf, woraus sich die verschiedene Art erklärt, in der die Potenzfunktionen

$$e^{\frac{3N\lambda_0}{2l}} \quad \text{und} \quad e^{\frac{ch}{klT}}$$

in die Ausdrücke (19) und (27) für die spektrale Intensität J_λ eingehen.

Schließlich ist noch darauf hinzuweisen, daß der Potenzexponent von ν im Ausdruck für die Wahrscheinlichkeit der Emission [vgl. II. b)], um in Übereinstimmung mit der Erfahrung zu bleiben, gleich 1 gesetzt werden mußte, während er im Fall der Wärmestrahlung zu 2 angenommen wird. Eine Deutung dieses Unterschiedes vermag ich nicht zu geben, kann in ihm andererseits aber auch keine Unwahrscheinlichkeit sehen. Denn es ist durchaus möglich, daß die Umsetzung der großen Energiemengen, um die es sich bei den Röntgenstrahlen handelt, nach anderen Gesetzen vor sich geht, als die der relativ geringen Energien, aus denen die Licht- und Wärmestrahlen hervorgehen.

Innsbruck, Institut für theoret. Physik, September 1924.

(Eingegangen 4. Oktober 1924.)

4. *Ableitung des Planckschen Strahlungsgesetzes für Atome mit zwei Freiheitsgraden;* von K. F. Niessen.

(Mitteilung aus dem Institut für Theoretische Physik in Utrecht.)

In seiner „Theorie der Wärmestrahlung" leitet Planck das nach ihm genannte Gesetz in der Voraussetzung ab, daß die Materie aus Vibratoren oder Rotatoren aufgebaut gedacht werden kann.

In beiden Fällen wird den Atomen also nur eine einzige variable Koordinate zuerkannt.

Der Zweck dieser Arbeit ist nun, zu untersuchen, ob eine weniger einfache Annahme über den Bau der Atome zum selben Ergebnis führen kann.

Es scheint mir diese Frage nicht ohne Belang, da man ja aus den Spektrallinien der Elemente gezeigt hat, vielmehr mit molekularen Planetensystemen zu tun zu haben.

Die Ableitung, welche in den nachfolgenden Abschnitten mitgeteilt wird, erfordert nur eine folgerichtige Anwendung von schon eingebürgerten Hypothesen und kann höchstwahrscheinlich für den Fall von drei Freiheitsgraden auf analoge Weise entwickelt werden. Für mehr als drei hat man aber Ausdrücke gleich Null zu setzen, deren Verschwinden wohl nicht so leicht mathematisch zu bestätigen sein wird.

§ 1. Ableitung des Planckschen Gesetzes (in übersichtlicher Darstellung).

Denken wir uns ein Elektron (Ladung e), das sich um einen Kern herum bewegt und nur von Kräften in der Bahnebene gestört wird. Da wir uns über die Bindungsart nicht auszusprechen brauchen, legen wir uns hierdurch also keine Einschränkung des zweidimensionalen Problems auf.

Ein stationäres Atom ist dann hinreichend genau bestimmt durch seine azimutale Quantenzahl (n) und seine radiale (n').

Wir fragen nun nach der Verteilungsfunktion $W(n, n')$, die in dem stationären Zustand auftreten wird, welcher sich bei einer gegebenen Strahlung einstellt und untersuchen dann, welche diese gegebene Strahlung sein muß, damit $W(n, n')$ mit der statistischen Verteilung nach Boltzmann zusammenfällt. Wir folgen dabei in großen Zügen Plancks letzter (mit dem Namen Einstein und Fokker verknüpften) Ableitung für ein Atom mit einer Bewegungsfreiheit.[1])

Der stationäre Zustand ist praktisch erreicht, sobald in einer Zeit τ, welche viele Umlaufsperioden enthält, ebenso viel Atome aus dem Zustand n, n' in den Zustand $n+x$, $n'+y$ gelangen als es Atome gibt, welche aus letzterem in den ersten übergehen, was analytisch auszudrücken ist mittels der Gleichung:

$$(1) \quad W(n, n')\, \varphi_{n, n'}(x, y) = W(n+x, n'+y)\, \varphi_{n+x, n'+y}(-x, -y).$$

Wird das rechte Glied als Funktion von n und n' nach Taylor entwickelt, so entsteht die Gleichung:

$$\begin{aligned} W(n, n')[\varphi_{n, n'}(x, y) - \varphi_{n, n'}(-x, -y)] \\ = x \frac{\partial}{\partial n}[W(n, n')\, \varphi_{n, n'}(-x, -y)] \\ + y \frac{\partial}{\partial n'}[W(n, n')\, \varphi_{n, n'}(-x, -y)]. \end{aligned}$$

Nennen wir die größtmögliche Änderung von n, die für ein Atom in der Zeit τ auftreten kann (in absolutem Werte) x_1 und die entsprechende von n' y_1, so ergibt obenstehende Gleichung mit x multipliziert und von $-x_1$ bis $+x_1$ integriert:

$$(2) \quad \left\{ \begin{aligned} & W(n, n') \left[\int_{-x_1}^{+x_1} x\, \varphi_{n, n'}(x, y)\, dx - \int_{-x_1}^{+x_1} x\, \varphi_{n, n'}(-x, -y)\, dx \right] \\ & = \frac{\partial}{\partial n} \left[W(n, n') \int_{-x_1}^{+x_1} x^2\, \varphi_{n, n'}(-x, -y)\, dx \right] \\ & + y \frac{\partial}{\partial n'} \left[W(n, n') \int_{-x_1}^{+x_1} x\, \varphi_{n, n'}(-x, -y)\, dx \right]. \end{aligned} \right.$$

1) M. Planck, Theorie der Wärmestrahlung, 4. Abschnitt, fortan zitiert mit a. a. O.

Leicht läßt sich zeigen, daß das linke Glied geschrieben werden kann als

$$W(n,n')\,(\overline{x_y}+\overline{x_{-y}}),$$

wo $\overline{x_y}$ den Mittelwert von x bezeichnet, genommen bei konstant gesetzter y, so daß man hat:

$$\int_{-x_1}^{+x_1} x\,\varphi_{n,n'}(x,y)\,dx=\overline{x_y} \quad \text{und} \quad \int_{-x_1}^{+x_1} x\,\varphi_{n,n'}(x,-y)\,dx=\overline{x_{-y}}.$$

Das rechte Glied von (2) ist von derartigem Bau, daß hier $\varphi_{n,n'}(-x,-y)=\varphi(x,y)$ gesetzt werden darf.

Nachdem wir noch

$$\int_{-x_1}^{+x_1} x^2\,\varphi_{n,n'}(x,y)\,dx=\overline{x_y^2}$$

eingeführt haben, wird Gleichung (2) also:

$$W(n,n')[\overline{x_y}+\overline{x_{-y}}]=\frac{\partial}{\partial n}[\overline{x_y^2}\,W(n,n')]+y\frac{\partial}{\partial n'}[\overline{x_y}\,W(n,n')].$$

Bevor wir diese nun nach y von $-y_1$ bis $+y_1$ integrieren, bemerken wir, daß, wiewohl

$$\overline{x_{-y}}\neq\overline{x_y},$$

jedoch dank der Wahl der Integrationsgrenzen gilt:

$$\int_{-y_1}^{+y_1}\overline{x_{-y}}\,dy=\int_{-y_1}^{+y_1}\overline{x_y}\,dy.$$

Wird nun von einer Größe, welche schon bei konstant gesetzter y gemittelt und also schon mit *einem* Strich versehen war, überdies noch der Mittelwert über y gebildet, so wird letzterer durch zwei Striche angegeben.

In dieser Schreibweise ergibt die Integration nach y:

$$(3)\qquad W(n,n')\times 2\overline{\overline{x}}=\frac{\partial}{\partial n}[\overline{\overline{x^2}}\,W(n,n')]+\frac{\partial}{\partial n'}[\overline{\overline{xy}}\,W(n,n')].$$

In analoger Weise läßt sich aus (2) ableiten:

$$(4)\qquad W(n,n')\times 2\overline{\overline{y}}=\frac{\partial}{\partial n}[\overline{\overline{xy}}\,W(n,n')]+\frac{\partial}{\partial n'}[\overline{\overline{y^2}}\,W(n,n')].$$

Wie aus dem Vorstehenden erhellt, sind die hier auftretenden Mittelwerte zu bilden für ein Atom mit Quantenzahlen n und n', das sich in einem Strahlungsfeld befindet,

von dessen Störungskräften nur die Komponenten in der Bahnebene in Betracht gezogen werden.

Nehmen wir uns vor, diese Gleichungen nur in den Fällen anzuwenden, wo die klassische Theorie erlaubt ist, so wird die Änderung von n teils der Erfolg der klassischen Ausstrahlung $(-x_a)$ und teils der Erfolg der klassisch zu berechnenden Einstrahlung (x_e) sein.

Ihrem geringen gegenseitigen Einfluß zufolge können diese unabhängig voneinander berechnet werden. Man hat also:

$$x = x_e - x_a \quad \text{und} \quad y = y_e - y_a. \tag{5}$$

Da x_e sowohl positiv wie negativ sein kann, ist

$$\overline{x_e} < \overline{|x_e|}, \quad \text{also} \quad \overline{x_e}^2 < \overline{x_e^2}. \tag{6}$$

Was diese Ungleichheit physisch erfordert, wird in § 7 erwogen, ebenso wie die Annahme, daß x_e und x_a im Mittel von derselben Größenordnung sein werden, also daß:

$$\overline{x_e} \sim \overline{x_a}. \tag{7}$$

Da die Ausstrahlung immer eine Abnahme der Quantenzahlen zur Folge hat, wird x_a niemals viel von seinem Mittelwert abweichen können. Zur Berechnung von $\overline{x_a}$ braucht man nämlich nur über die Anfangsphase zu mitteln; aber τ enthält viele Umlaufsperioden, so daß eine Änderung der Anfangsphase das Resultat nur wenig beeinflussen kann.

Analogerweise haben wir auch zu setzen:

$$\overline{y_e}^2 < \overline{y_e^2}, \quad \overline{y_e} \sim \overline{y_a}. \tag{8}$$

Weiter wird sich auch ergeben, daß

$$x_a \sim y_a \quad \text{und} \quad \overline{x_e} \sim \overline{y_e}. \tag{9}$$

Nach (5), (6), (7), (8) und (9) gilt also:

$$\overline{x^2} = \overline{x_e^2}, \quad \overline{xy} = \overline{x_e y_e}, \quad \overline{y^2} = \overline{y_e^2}.$$

Die Gleichungen (3) und (4) gehen also über in:

$$\left\{ \begin{aligned} & W(n,n')\left[2\overline{x_e} - \frac{\partial \overline{x_e^2}}{\partial n} - \frac{\partial \overline{x_e y_e}}{\partial n'}\right] - 2\overline{x_a}\, W(n,n') \\ & \qquad = \overline{x_e^2}\frac{\partial W(n,n')}{\partial n} + \overline{x_e y_e}\frac{\partial W(n,n')}{\partial n'}, \end{aligned} \right. \tag{10}$$

$$(11)\quad \left\{ W(n,n')\left[2\overline{y_s} - \frac{\partial \overline{x_s y_s}}{\partial n} - \frac{\partial \overline{y_s^2}}{\partial n'}\right] - 2\overline{y_s}\, W(n,n') \right.$$
$$\left. = \overline{x_s y_s}\frac{\partial W(n,n')}{\partial n} + \overline{y_s^2}\frac{\partial W(n,n')}{\partial n'} \right.$$

In § 6 wird gezeigt, daß identisch gilt:

$$(12)\quad \overline{x_s} - \frac{1}{2}\frac{\partial \overline{x_s^2}}{\partial n} - \frac{1}{2}\frac{\partial \overline{x_s y_s}}{\partial n'} = 0,$$

$$(13)\quad \overline{y_s} - \frac{1}{2}\frac{\partial \overline{x_s y_s}}{\partial n} - \frac{1}{2}\frac{\partial \overline{y_s^2}}{\partial n'} = 0,$$

so daß uns zur Berechnung von $W(n,n')$ übrig bleiben:

$$(14)\quad -2\overline{x_a}\, W(n,n') = \overline{x_s^2}\frac{\partial W}{\partial n}(n,n') + \overline{x_s y_s}\frac{\partial W(n,n')}{\partial n'},$$

$$(15)\quad -2\overline{y_a}\, W(n,n') = \overline{x_s y_s}\frac{\partial W}{\partial n}(n,n') + \overline{y_s^2}\frac{\partial W(n,n')}{\partial n'}.$$

Die Gleichungen (14) und (15) laufen auf dasselbe hinaus, sobald:

$$(16)\quad \overline{y_a} : \overline{x_a} = \overline{x_s y_s} : \overline{x_s^2} = \overline{y_s^2} : \overline{x_s y_s}.$$

Zur Berechnung dieser Größen haben wir in der Bahnebene (im allgemeinen in der invariablen Ebene des Atoms) ein rechtwinkliges Achsensystem XOY anzunehmen mit O im Schwerpunkt des Atoms.

Läßt die ungestörte Bewegung sich in Separationsvariabeln schreiben, so befindet sich unter diesen auch immer die zyklische Variable, die einen Winkel in der invariablen Ebene angibt.

Im Falle von zwei Freiheitsgraden ist das Problem also immer separierbar, denn der der zyklischen Koordinate entsprechende Impuls ist konstant. Beschreiben wir die Bewegung dann mittels der aus den Separationsvariabeln in bekannter Weise abzuleitenden Winkelkoordinaten w_1, w_2 und entsprechender Impulse u_1, u_2, so lautet sie immer:

$$(17)\quad x = \sum_m F_m \cos(w_1 + m w_2) - \sum_m G_m \sin(w_1 + m w_2),$$

$$(18)\quad y = \sum_m F_m \sin(w_1 + m w_2) + \sum_m G_m \cos(w_1 + m w_2),$$ [1])

wo wir unter $\sum_m$ stets $\sum_{m=-\infty}^{m=+\infty}$ verstehen, indem F_m und G_m

1) Eine Verwechslung dieser Koordinaten mit den Zunahmen x, y von n und n' ist selbstverständlich ausgeschlossen.

Funktionen von u_1 und u_2 darstellen. Die Tatsache, daß wir für x und y keine doppelte Fourierreihe anzusetzen haben, verdanken wir dem Vorhandensein der zyklischen Koordinate, deren Impuls u_1 genannt ist.

Den Gedankengang, der zu der allgemeinen Form der Gleichungen (17) und (18) führt, findet man z. B. in Sommerfelds Werk: Atombau und Spektrallinien.[1])

In § 7 nun finden wir

$$\frac{8h\,c^3}{32\pi^4 e^2 \tau}\,\overline{x_n} = \sum_m (\nu_1 + m\nu_2)^3 (F_m^2 + G_m^2), \tag{19a}$$

$$\frac{8h\,c^3}{32\pi^4 e^2 \tau}\,\overline{y_n} = \sum_m m(\nu_1 + m\nu_2)^3 (F_m^2 + G_m^2), \tag{19b}$$

wo c die Lichtgeschwindigkeit und h die Plancksche Konstante bedeutet. ν_1 und ν_2 sind die zur Winkelkoordinate w_1 bzw. w_2 gehörigen Frequenzen.

Weiter berechnen wir in § 8:

$$\frac{h^2}{2\pi^2 e^2 \tau}\,\overline{x_c^2} = \sum_m (F_m^2 + G_m^2) J(\nu_m), \tag{20a}$$

$$\frac{h^2}{2\pi^2 e^2 \tau}\,\overline{x_c y_c} = \sum_m m (F_m^2 + G_m^2) J(\nu_m), \tag{20b}$$

$$\frac{h^2}{2\pi^2 e^2 \tau}\,\overline{y_c^2} = \sum_m m^2 (F_m^2 + G_m^2) J(\nu_m), \tag{20c}$$

wo wir

$$\nu_1 + m\nu_2 = \nu_m \tag{21}$$

gesetzt haben und unter $J(\nu)$ die Intensität des Strahlungsspektrums für die Frequenz ν verstehen.

Wir versuchen nun aus (14) und (15) eine Relation abzuleiten, die sich mit der bekannten Einsteinschen Gleichung:

$$\left\{ \left(N_{n,n'} E^{n,n'}_{n+s,n'+s'} - N_{n+s,n'+s'} E^{n+s,n'+s'}_{n,n'} \right) \Re_\nu \tau = N_{n+s,n'+s'} A^{n+s,n'+s'}_{n,n'} \tau \right. \tag{22}$$

mit Erfolg vergleichen läßt.

Die Koeffizienten E sind die quantentheoretischen Einstrahlungs- und A die quantentheoretischen Ausstrahlungskoeffizienten von Einstein. (Die oberen Indizes beziehen sich

1) A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 3. Auflage. Zusatz 10 f.

auf den Anfangszustand.) Weiter gibt $N_{n,n'}$ die Zahl der Atome mit Quantenzahlen n, n' an, wo *jetzt* n und n' ganze Zahlen bedeuten. $\mathfrak{R}_\nu$, die spezifische Strahlungsintensität eines beliebig gerichteten geradlinig polarisierten Strahles steht mit J_ν in der Beziehung[1]):

$$\mathfrak{R}_\nu = \frac{8\sigma}{32\pi^2} J_\nu. \tag{23}$$

Überdies bemerken wir noch, daß ν in der Einsteinschen Gleichung die wirklich, also quantentheoretisch ausgestrahlte Frequenz darstellt.

Nur im Gebiete ganzer Quantenzahlen kann hierfür geschrieben werden:

$$\nu = s\nu_1 + s'\nu_2.$$

Was dies anbelangt, ist also ein vollständiger Anschluß der Einsteinschen Gleichung mit der aus (14) und (15) noch abzuleitenden Relation wohl möglich.

Jedoch kann man nicht ohne weiteres behaupten, daß die quantentheoretische Gleichung für große Quantenzahlen mit der klassischen in ihrer vollen Strenge übereinzustimmen hat.

Für Atome mit großen Quantenzahlen bleibt ja ebensosehr die Möglichkeit von quantentheoretischen Ausstrahlungen in alle denkbaren Richtungen in einer n, n'-Ebene bestehen, worin wir uns den Verlauf der Quantenzahlen graphisch abgebildet denken.

Nach der klassischen Theorie kann dieser Verlauf von einem bestimmten Punkte n, n' aus nur in *einer* Richtung stattfinden, da, wie wir sahen, die Anfangsphase auf die Dauer ihren Einfluß relativ verliert.

Nach dem Korrespondenzprinzip von Bohr braucht nun die quantentheoretische Ausstrahlung im Gebiete großer Quantenzahlen nur in einen *Teil* der klassischen überzugehen, und zwar in denjenigen, der dem Term mit $s\nu_1 + s'\nu_2$ in der Fourierreihe entspricht, wenn es sich um einen quantentheoretischen Übergang $\Delta n = s$, $\Delta n' = s'$ handelt.

Dies beschränkt die Übergangsmöglichkeit bekanntlich auf:

$$\Delta n = \pm 1, \quad \Delta n' = s'.$$

---

1) Vgl. M. Planck, a. a. O. Formel (160).

Wählen wir vorläufig einen Fall aus der Gruppe $\Delta n = +1$, $\Delta n = s'$ (wo s' eine beliebig ganze Zahl zwischen $-\infty$ und $+\infty$ sei), so brauchen wir den Ausdrücken (19) für $\overline{x_a}$ und $\overline{y_a}$ nur die Terme

$$\frac{3hc^3}{32\pi^4\varepsilon^2\tau}\,\overline{x_a} = (\nu_1 + s'\nu_2)^3(F_{s'}^2 + G_{s'}^2), \tag{24a}$$

$$\frac{3hc^3}{32\pi^4\varepsilon^2\tau}\,\overline{y_a} = s'(\nu_1 + s'\nu_2)^3(F_{s'}^2 + G_{s'}^2) \tag{24b}$$

zu entnehmen, wodurch $\overline{y_a} : \overline{x_a}$ auch das der Wirklichkeit entsprechende Verhältnis $s' : 1$ bekommt.

Nun liegt es auf der Hand, daß, wenn man von $\overline{x_a}$ und $\overline{y_a}$ nur einen Teil in Betracht zu ziehen hat, dies auch mit den Einstrahlungsgrößen $\overline{x_a^2}$, $\overline{x_a y_a}$, $\overline{y_a^2}$ der Fall ist.

Einstein setzte nun voraus, daß die Quantenübergänge durch Einstrahlung (sowohl in positiver wie in negativer Richtung) nur durch Einwirkung desjenigen Teiles der auffallenden Strahlung geschehen, der von derselben Frequenz ist wie das diesem Übergang quantentheoretisch entsprechende ausgestrahlte Licht. Für die Frequenz letzteres können wir aber im Gebiete großer Quantenzahlen schreiben:

$$\nu = \nu_1 + s'\nu_2.$$

Wenn also beim vorliegenden quantentheoretischen Übergang nur J_ν eine Rolle spielt, so müssen wir in der klassischen Theorie nur Rücksicht nehmen auf die Terme mit $J(\nu_1 + s'\nu_2)$, also mit $J(\nu_{s'})$ nach der Schreibweise (21).

Wir dürfen im Gebiete großer Quantenzahlen also nur Übereinstimmung fordern zwischen Quanten- und klassischer Theorie, wenn wir für $\overline{x_a}$ und $\overline{y_a}$ die Ausdrücke (24) wählen und für $\overline{x_a^2}$, $\overline{x_a y_a}$ und $\overline{y_a^2}$ statt der vollständigen Ausdrücke (20) nur gebrauchen:

$$\frac{h^3}{2\pi^2\varepsilon^2\tau}\,\overline{x_a^2} = (F_{s'}^2 + G_{s'}^2)J(\nu_{s'}), \tag{25a}$$

$$\frac{h^3}{2\pi^2\varepsilon^2\tau}\,\overline{x_a y_a} = s'(F_{s'}^2 + G_{s'}^2)J(\nu_{s'}), \tag{25b}$$

$$\frac{h^3}{2\pi^2\varepsilon^2\tau}\,\overline{y_a^2} = s'^2(F_{s'}^2 + G_{s'}^2)J(\nu_{s'}). \tag{25c}$$

Zu gleicher Zeit wird dann die Gleichung (16) befriedigt und dadurch (14) und (15) aneinander gleich.

Wählen wir nun (14) für unsere weitere klassische Betrachtung (wo also n und n' noch nicht ganze Zahlen zu sein brauchen.

In (14) kann man noch schreiben:

$$\frac{\partial W(n,n')}{\partial n} = \frac{W(n+s,n') - W(n,n')}{s}, \text{ wenn } s < n,$$

$$\frac{\partial W(n,n')}{\partial n'} = \frac{W(n,n'+s') - W(n,n')}{s'}, \text{ wenn } s' < n'.$$

Wollen wir also später für s und s' einfache ganze Zahlen wählen, so ist das Obenstehende nur richtig für große Quantenzahlen n, n'. Aber dann können wir mit ebensoviel Recht für den ersten Differentialquotienten schreiben:

$$\frac{\partial W}{\partial n}(n,n') = \frac{W(n+s,n'+s') - W(n,n'+s')}{s}.$$

Aus (14) ergibt sich dann:

$$(26)\quad \left\{ \begin{aligned} &\frac{\overline{x_s y_s}}{s'}\,[W(n,n') - W(n,n'+s')] + \frac{\overline{x_s^2}}{s}\,[W(n,n'+s') \\ &\qquad - W(n+s,n'+s')] = 2\overline{x_s}\,W(n,n'). \end{aligned} \right.$$

Nach (25) verschwindet der Term mit $W(n,n'+s')$ und bekommen wir im linken Glied eine Differenz von zwei fast gleichen Größen $W(n,n')$ und $W(n+s,n'+s')$.

Im rechten Gliede aber dürfen wir $W(n,n')$ wohl durch $W(n+s,n'+s')$ ersetzen.

Verstehen wir *jetzt* in dieser klassischen Rechnung unter $N_{n,n'}$ die Zahl Atome mit Impulsen zwischen $nh, (n+1)h$ und $n'h, (n'+1)h$ wenn n und n' groß und kontinuierlich variabel sind, so läßt sich schreiben:

$$(27)\qquad N_{n,n'} = N W_{(n,n')}\,dn \cdot dn' = N W_{(n,n')},$$

wo N die ganze Zahl der Atome bezeichnet.

Tragen wir auch noch (27) in (28) ein, so lautet letztere mit Rücksicht auf (24) und (25):

$$(28)\quad [N_{n,n'} - N_{n+1,n'+s'}]\frac{8c}{32\pi^3}J(\nu_{s'})\tau = N_{n+1,n'+s'}\frac{h}{c^3}(\nu_1 + s'\nu_3)^3\tau.$$

Da für große n, n' die Bedeutung von $N_{n,n'}$ *hier* mit der früheren in der Einsteinschen Gleichung zusammenfällt und überdies nach (23)

$$\frac{8c}{32\pi^3}J(\nu_{s'}) = \mathfrak{R}_{\nu}$$

wird, ist es klar, daß die Übereinstimmung von (28) mit (22) für große n, n' erreicht wird, sobald:

$$E^{n,n'}_{n+1,n'+s'} = E^{n+1,n'+s'}_{n,n'} \tag{29}$$

und

$$A^{n+1,n'+s'}_{n,n'} : E^{n+1,n'+s'}_{n,n'} = \frac{h\nu^3}{c^2}, \tag{30}$$

wo ν die quantentheoretisch ausgestrahlte Frequenz ist. Ganz analog ist die Betrachtung für den Fall $\Delta n = -1$, $\Delta n' = s'$.

Von dieser Stelle ab verläuft die Ableitung natürlich gerade wie bei Planck.

Aus der Einsteinschen Gleichung (22) folgt nämlich in Verbindung mit (29) und (30)

$$\frac{N_{n\pm1,n'+s'}}{N_{n,n'}} = \frac{\mathfrak{R}_\nu}{\mathfrak{R}_\nu + \frac{h\nu^3}{c^3}}. \tag{31}$$

Wenn nun ε die Energie des Atoms als Funktion der Quantenzahlen ist, so würde die Boltzmannsche statistische Verteilung führen zu:

$$\frac{N_{n\pm1,n'+s'}}{N_{n,n'}} = e^{-\frac{\varepsilon(n\pm1,n'+s') - \varepsilon(n,n')}{kT}} = e^{-\frac{h\nu}{kT}}, \tag{32}$$

weil die ausgestrahlte Frequenz der Bohrschen Regel:

$$\varepsilon(n \pm 1, n' + s') - \varepsilon(n, n') = h\nu$$

genügt.

(k war die Boltzmannsche Konstante, T die Temperatur.)

Die Identifizierung von (31) mit (32) ergibt dann:

$$\mathfrak{R}_\nu = \frac{\frac{h\nu^3}{c^3}}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}.$$

Dieser, für große Quantenzahlen, also für kleine Frequenzen, abgeleiteten Relation erkennt man allgemeine Gültigkeit zu, also auch für große Frequenzen. Sie führt sogleich zu der bekannten Form des Planckschen Strahlungsgesetzes.[1])

Wir betonen nochmals, daß das Plancksche Gesetz für Atome mit zwei Bewegungsfreiheiten, im vorhergehenden aus

1) M. Planck, a. a. O., S. 80.

schon lange bestehenden Hypothesen abgeleitet worden ist, so daß nach meiner Ansicht die Notwendigkeit einer neuen Annahme, wie Hr. van Vleck sie einführen will[1]), am mindesten noch problematisch ist.

Über die Ausbreitung unserer Ableitung für den Fall von drei Freiheitsgraden handeln wir noch in § 6.

§ 2. Anwendung der Störungstheorie.

Um nachher noch eine andere Frage beantworten zu können, stellen wir das Problem noch allgemeiner auf und setzen zur Berechnung der benötigten Mittelwerte nicht die Gleichungen (17, 18, § 1) an, sondern:

$$(1)\quad x = \sum_{m_1}\sum_{m_2} F_{m_1,m_2} \cos(m_1 w_1 + m_2 w_2) - \sum_{m_1}\sum_{m_2} G_{m_1,m_2} \sin(m_1 w_1 + m_2 w_2),$$

$$(2)\quad y = \sum_{m_1}\sum_{m_2} F_{m_1,m_2} \sin(m_1 w_1 + m_2 w_2) + \sum_{m_1}\sum_{m_2} G_{m_1,m_2} \cos(m_1 w_1 + m_2 w_2),$$

wo wir unter $\sum_{m_i}$ und $\sum_{m_2}$ verstehen: $\sum_{m_1=-\infty}^{m_1=+\infty}$ bzw. $\sum_{m_2=-\infty}^{m_2=+\infty}$.

Nicht nur ist dies der Symmetrie dienlich, so daß wir aus den nachfolgenden Formeln für w_i und u_i sogleich, sowohl w_1, u_1 wie w_2, u_2 finden können, auch sind dann aus den Ergebnissen leicht die Formeln im Falle mehrerer Freiheitsgraden abzuleiten.

Sei H_1 die Hamiltonsche Funktion, die der ungestörten Bewegung entspricht, so lautet sie für die gestörte Bewegung:

$$(3)\quad H = H_1 - e x \mathsf{E}_x - e y \mathsf{E}_y,$$

wo wir für die störenden elektrischen Kraftkomponenten setzen:

$$(4)\quad \mathsf{E}_x = \sum_{n=1}^{n=\infty} E_{xn} \cos \omega_n t,$$

$$(5)\quad \mathsf{E}_y = \sum_{n=1}^{n=\infty} E_{yn} \cos \omega_n t$$

mit

$$(6)\quad \omega_n = \frac{2\pi n}{T}.$$

---

1) J. H. van Vleck, Journal of the Opt. Soc. of America, July 1924, S. 27.

T ist ein großer Zeitraum, innerhalb welchem diese Fourierentwicklungen ihre Gültigkeit beibehalten. Werden (4) und (5) in (3) eingesetzt, so führt eine einfache goniometrische Verwandlung die Hamiltonsche Funktion in die Form:

$$H = H_1(u_1, u_2) + \sum_{m_1} \sum_{m_2} \sum_{n}$$

über:

$$(7)\quad \begin{cases} {}^{n}a_{m_1,m_2} \cos(m_1 w_1 + m_2 w_2 + \omega_n t) + {}^{n}a_{m_1,m_2} \cos(m_1 w_1 \\ \qquad + m_2 w_2 - \omega_n t) \\ + {}^{n}b_{m_1,m_2} \sin(m_1 w_1 + m_2 w_2 + \omega_n t) + {}^{n}b_{m_1,m_2} \sin(m_1 w_1 \\ \qquad + m_2 w_2 - \omega_n t). \end{cases}$$

Hier ist:

$$\sum_{n} = \sum_{n=1}^{n=\infty}$$

und

$$(8)\quad \begin{cases} {}^{n}a_{m_1,m_2} = -\frac{\varepsilon}{2}(F_{m_1,m_2} E_{xn} + G_{m_1,m_2} E_{yn}), \\ {}^{n}b_{m_1,m_2} = -\frac{\varepsilon}{2}(F_{m_1,m_2} E_{yn} - G_{m_1,m_2} E_{xn}). \end{cases}$$

Die Koeffizienten F und G waren nur Funktionen von u_1 und u_2, so daß dasselbe für a und b gilt.

Zum Zwecke einer übersichtlichen Auseinandersetzung ist es aber bequem, vorläufig als Hamiltonsche Funktion nur zu nehmen:

$$(9)\quad \begin{cases} H_1(u_1, u_2) + {}^{n}a_{m_1,m_2} \cos(m_1 w_1 + m_2 w_2 + \omega_n t) + {}^{n}b_{m_1,m_2} \sin \\ \qquad (m_1 w_1 + m_2 w_2 + \omega_n t) \\ + {}^{p}a_{n_1,n_2} \cos(n_1 w_1 + n_2 w_2 + \omega_p t) + {}^{p}b_{n_1,n_2} \sin \\ \qquad (n_1 w_1 + n_2 w_2 + \omega_p t). \end{cases}$$

Ebenso wie Epstein[1]) im Dispersionsproblem, das mit dem Vorliegenden den Ansatz gemein hat, mit einer Delaunayschen Transformation anfängt, werden wir auch hier anwenden:

$$(10a)\qquad u_i = u_i^* \qquad (i = 1, 2),$$

$$(10b)\qquad w_i = w_i^* - \frac{\omega_n}{m} t \qquad (m = m_1 + m_2).$$

1) P. S. Epstein, Die Störungstheorie im Dienste der Quantentheorie. Zeitschr. f. Phys. 1921, S. 211, 305 und 1922, S. 92.

In den neuen Impulsen u_i^* und Koordinaten w_i^* lautet die Hamiltonsche Funktion dann bekanntlich[1]):

$$
(11)\quad \left\{\begin{aligned}
&H_1(u_1^*, u_2^*) + \frac{a_0}{m}(u_1^* + u_2^*)\\
&+ {}^{n}a_{n_1,n_2}(u_1^*, u_2^*)\cos(n_1 w_1^* + n_2 w_2^*) + {}^{n}b_{n_1,n_2}(u_1^*, u_2^*)\\
&\qquad\qquad \sin(n_1 w_1^* + n_2 w_2^*)\\
&+ {}^{p}a_{n_1,n_2}(u_1^*, u_2^*)\cos(n_1 w_1^* + n_2 w_2^* - \frac{n_1+n_2}{m}\omega_s t + \omega_p t)\\
&+ {}^{p}b_{n_1,n_2}(u_1^*, u_2^*)\sin(n_1 w_1^* + n_2 w_2^* - \frac{n_1+n_2}{m}\omega_s t + \omega_p t).
\end{aligned}\right.
$$

Die Whittakersche Transformation, welche Epstein jetzt anwendet, kann uns hier nicht dienlich sein. Wohl können wir eine verwandte Berührungstransformation gebrauchen, nämlich:

$$u_i^* = \frac{\partial W}{\partial w_i^*}, \qquad w_i' = \frac{\partial W}{\partial u_i'}$$

mit:

$$W = u_1' w_1^* + u_2' w_2^* + c\sin(n_1 w_1^* + n_2 w_2^*) + c'\cos(n_1 w_1^* + n_2 w_2^*),$$

wo c und c' noch näher zu bestimmende Funktionen von u_1' und u_2' und als Störungsterme klein von der ersten Ordnung sind, also von derselben Ordnung wie a und b.

Ausgeschrieben lautet diese Transformation:

$$
(12a)\quad \left\{\begin{aligned}
u_i^* = u_i' &+ n_i c\cos(n_1 w_1^* + n_2 w_2^*)\\
&- n_i c'\sin(n_1 w_1^* + n_2 w_2^*),
\end{aligned}\right.
$$

$$
(12b)\quad \left\{\begin{aligned}
w_i' = w_i^* &+ \frac{\partial c}{\partial u_i'}\sin(n_1 w_1^* + n_2 w_2^*)\\
&+ \frac{\partial c'}{\partial u_i'}\cos(n_1 w_1^* + n_2 w_2^*).
\end{aligned}\right.
$$

Da nach einer Berührungstransformation die neue Hamiltonsche Funktion sich durch bloße Substitution aus der früheren ableiten läßt, müssen wir zuerst u_i^*, w_i^* in u_i' und w_i' ausdrücken.

Begnügen wir uns mit einer Genauigkeit von der ersten Ordnung, so erhalten wir aus (12):

---

1) Vgl. P. S. Epstein, a. a. O.

$$(13a)\qquad \begin{cases} u_i^* = u_i' + m_i c \cos(m_1 w_1' + m_2 w_2') \\ \qquad\qquad - m_i c' \sin(m_1 w_1' + m_2 w_2'), \end{cases}$$

$$(13b)\qquad \begin{cases} w_i^* = w_i' - \dfrac{\partial c}{\partial u_i'} \sin(m_1 w_1' + m_2 w_2') \\ \qquad\qquad - \dfrac{\partial c'}{\partial u_i'} \cos(m_1 w_1' + m_2 w_2'). \end{cases}$$

Setzen wir (13) in (11) ein, so finden wir für $H(u_i', w_i')$:

$$(14)\qquad \begin{cases} H_1(u_1', u_2') \\ + \left(\dfrac{\partial H_1}{\partial u_1^*}\right)_{u_i^* = u_i'} [m_1 c \cos(m_1 w_1' + m_2 w_2') - m_1 c' \sin(m_1 w_1' + m_2 w_2')] \\ + \left(\dfrac{\partial H_1}{\partial u_2^*}\right)_{u_i^* = u_i'} [m_2 c \cos(m_1 w_1' + m_2 w_2') - m_2 c' \sin(m_1 w_1' + m_2 w_2')] \\ + {}^n a_{m_1, m_2}(u_1', u_2') \cos(m_1 w_1' + m_2 w_2') + {}^n b_{m_1, m_2}(u_1', u_2') \\ \qquad\qquad \sin(m_1 w_1' + m_2 w_2') \\ + {}^p a_{n_1, n_2}(u_1', u_2') \cos\left(n_1 w_1' + n_2 w_2' - \dfrac{n_1 + n_2}{m} \omega_n t + \omega_p t\right) \\ + {}^p b_{n_1, n_2}(u_1', u_2') \sin\left(n_1 w_1' + n_2 w_2' - \dfrac{n_1 + n_2}{m} \omega_n t + \omega_p t\right) \\ + \dfrac{\omega_n}{m} (u_1' + u_2') \\ + \omega_n [c \cos(m_1 w_1' + m_2 w_2') - c' \sin(m_1 w_1' + m_2 w_2')]. \end{cases}$$

Wir wählen nun die Funktionen c und c' derartig, daß die Terme mit $\cos(m_1 w_1' + m_2 w_2')$ und die mit $\sin(m_1 w_1' + m_2 w_2')$ in (14) fortfallen.[1]) Dazu muß:

$$c \left[m_1 \frac{\partial H_1}{\partial u_1^*} + m_2 \frac{\partial H_1}{\partial u_2^*} + \omega_n \right]_{u_i^* = u_i'} + {}^n a_{m_1, m_2}(u_1', u_2') = 0,$$

$$c' \left[\qquad " \qquad " \qquad \right] \qquad + {}^n b_{m_1, m_2}(u_1', u_2') = 0.$$

$H_1(u_1^*, u_2^*)$ ist die nämliche Funktion von u_1^*, u_2^* wie $H_1(u_1, u_2)$ von u_1 und u_2. Nennen wir also

$$(15)\qquad \frac{\partial H_1}{\partial u_i} = \Omega_i(u_1, u_2)$$

und

$$(16)\qquad m_1 \Omega_1 + m_2 \Omega_2 = \Omega_m(u_1, u_2),$$

1) Es ist die bekannte Methode, die in Whittaker Analytical Dynamics in § 187 erwähnt wird und auch von Epstein angewandt wurde.

so haben wir gefunden:

$$(17)\qquad c = -\frac{{}^{n}a_{m_1,m_2}(u_1', u_2')}{\Omega_m(u_1', u_2') + \omega_n}; \qquad c' = -\frac{{}^{n}b_{m_1,m_2}(u_1', u_2')}{\Omega_m(u_1', u_2') + \omega_n}.$$

Dieser Wahl von c und c' verdankt die Hamiltonsche Funktion die reduzierte Form:

$$(18)\begin{cases} H_1(u_1', u_2') + \frac{\omega_n}{m}(u_1' + u_2') \\ + {}^{p}a_{m_1,m_2}(u_1', u_2') \cos(n_1 w_1' + n_2 w_2' - \frac{n_1+n_2}{m}\omega_n t + \omega_p t) \\ + {}^{p}b_{m_1,m_2}(u_1', u_2') \sin(n_1 w_1' + n_2 w_2' - \frac{n_1+n_2}{m}\omega_n t + \omega_p t). \end{cases}$$

Die folgende Delaunaysche Transformation:

$$(19a)\qquad u_i' = u_i'',$$

$$(19b)\qquad w_i' = w_i'' + \frac{\omega_n}{m} t$$

führt die Funktion von Hamilton noch über in:

$$(20)\begin{cases} H_1(u_1'', u_2'') + {}^{p}a_{m_1,m_2}(u_1'', u_2'') \cos(n_1 w_1'' + n_2 w_2'' + \omega_p t) \\ + {}^{p}b_{m_1,m_2}(u_1'', u_2'') \sin(n_1 w_1'' + n_2 w_2'' + \omega_p t). \end{cases}$$

Ehe diese noch anderen Transformationen zu unterwerfen, untersuchen wir zuerst, was bis jetzt erreicht ist, d. h. die Relation zwischen u_i, w_i und u_i'', w_i''.

Nach (10a), (13a), (17) und (19) ist:

$$(21)\begin{cases} u_i = u_i'' - \frac{m_i\, {}^{n}a_{m_1,m_2}(u_1'', u_2'')}{\Omega_m(u_1'', u_2'') + \omega_n} \cos(m_1 w_1'' + m_2 w_2'' + \omega_n t) \\ \qquad - \frac{m_i\, {}^{n}b_{m_1,m_2}(u_1'', u_2'')}{\Omega_m(u_1'', u_2'') + \omega_n} \sin(m_1 w_1'' + m_2 w_2'' + \omega_n t). \end{cases}$$

Und nach (10b), (13b), (17) und (19) ist:

$$(22)\begin{cases} w_i = w_i'' + \frac{\partial}{\partial u_i''}\left[\frac{m_i\, {}^{n}a_{m_1,m_2}(u_1'', u_2'')}{\Omega_m(u_1'', u_2'') + \omega_n}\right] \sin(m_1 w_1'' + m_2 w_2'' + \omega_n t) \\ \qquad - \frac{\partial}{\partial u_i''}\left[\frac{m_i\, {}^{n}b_{m_1,m_2}(u_1'', u_2'')}{\Omega_m(u_1'', u_2'') + \omega_n}\right] \cos(m_1 w_1'' + m_2 w_2'' + \omega_n t). \end{cases}$$

Nun ergab sich für die Hamiltonsche Funktion in u_i'', w_i'' [also (20)] fast die nämliche Form wie für die ursprüngliche in u_i, w_i [also (9)]. Nur die Terme mit ${}^{n}a_{m_1,m_2}$ und ${}^{n}b_{m_1,m_2}$ fehlen jetzt. Deshalb unterwerfen wir (20) einem dergleichen Transformationensystem, wo jetzt die Variabeln u_i'', w_i'' die

Rolle von u_i, w_i und die neu einzuführenden u_i''', w_i''' die Rolle von u_i'', w_i'' spielen. Die Hamiltonsche Funktion wird dann bloß:

$$H_1(u_1''', u_2'''),$$

während:

$$(23)\quad \begin{cases} u_i'' = u_i''' - P\cos(n_1 w_1''' + n_2 w_2''' + \omega_p)t \\ \qquad\quad - Q\sin(n_1 w_1''' + n_2 w_2''' + \omega_p)t, \end{cases}$$

$$(24)\quad \begin{cases} w_i'' = w_i''' + \dfrac{\partial P}{\partial u_i'''}\sin(n_1 w_1''' + n_2 w_2''' + \omega_p t) \\ \qquad\quad - \dfrac{\partial Q}{\partial u_i'''}\cos(n_1 w_1''' + n_2 w_2''' + \omega_p t) \end{cases}$$

mit den Abkürzungen:

$$(25)\quad P = \frac{n_i {}^n a_{n_1, n_2}(u_1''', u_2''')}{\Omega_n(u_1''', u_2''') + \omega_p}; \qquad Q = \frac{n_i {}^n b_{n_1, n_2}(u_1''', u_2''')}{\Omega_n(u_1''', u_2''') + \omega_p}.$$

Wie aus (23) und (24) hervorgeht, sind u_i'' und u_i''' und ebensosehr w_i'' und w_i''' nur in kleinen Termen erster Ordnung verschieden, so daß wir in den mit a oder b behafteten Termen in (21) und (22) u_i'', w_i'' durch u_i''', w_i''' ersetzen dürfen.

Tragen wir dann noch (23) und (24) in (21) und (22) ein, so bekommen wir schließlich u_i, w_i ausgedrückt in u_i''', w_i'''.

Bedenkt man aber, daß die Hamiltonsche Funktion (7) viel mehr Terme enthielt, als wir in (9) aufgeschrieben haben, so wird sich verstehen, daß wir nur nach unendlich vielen Transformationen schließlich alle periodischen Terme aus der Hamiltonschen Funktion vertreiben können, wodurch diese dann in die Form

$$H_1(U_1, U_2)$$

zurückgeführt, und also unabhängig von den zugehörigen Koordinaten W_1, W_2 geworden ist. Aus der Aufstellung der Formeln für u_i, w_i in u_i''', w_i''' geht hervor, daß wir u_i, w_i folgendermaßen in U_i, W_i ausdrücken können:

$$u_i = U_i + \sum_{m_1}\sum_{m_2}\sum_{n}$$

über:

$$(26)\quad \begin{cases} -\dfrac{m_i {}^n a_{m_1, m_2}(U_1, U_2)}{\Omega_m(U_1, U_2) \pm \omega_n}\cos(m_1 W_1 + m_2 W_2 \pm \omega_n t) \\ \qquad -\dfrac{m_i {}^n b_{m_1, m_2}(U_1, U_2)}{\Omega_m(U_1, U_2) \pm \omega_n}\sin(m_1 W_1 + m_2 W_2 \pm \omega_n t), \end{cases}$$

$$w_i = W_i + \sum_{m_1} \sum_{m_2} \sum_{n}$$

über:

$$(27)\quad \begin{cases} \dfrac{\partial}{\partial U_i}\left[\dfrac{m_i{}^n a_{m_1, m_2}(U_1, U_2)}{\Omega_m(U_1, U_2) \pm \omega_n}\right] \sin(m_1 W_1 + m_2 W_2 \pm \omega_n t) \\ \quad - \dfrac{\partial}{\partial U_i}\left[\dfrac{m_i{}^n b_{m_1, m_2}(U_1, U_2)}{\Omega_m(U_1, U_2) \pm \omega_n}\right] \cos(m_1 W_1 + m_2 W_2 \pm \omega_n t). \end{cases}$$

Das doppelte Vorzeichen $\pm$ bedeutet *nicht*, daß man entweder das eine oder das andere zu gebrauchen hat, sondern daß das rechte Glied zuerst mit dem oberen, dann mit dem unteren aufzuschreiben ist und diese Ausdrücke zu addieren sind.

Da die Hamiltonsche Funktion nur U_1 und U_2 enthält, geben die Hamiltonschen Gleichungen:

$$(28)\qquad U_i = \text{konstant},$$

$$(29)\qquad W_i = \Omega_i(U_1, U_2)\, t + \alpha_i,$$

wo α_i eine Phasenkonstante ist.

Wir stellen uns nun vor, daß eine ungestörte Bewegungsform mit Quantenzahlen $u_{1\,0}$, $u_{2\,0}$ (ein Index 0 bezieht sich immer auf eine ungestörte Bahn) im Moment $t = 0$ vom Strahlungsfelde (4), (5), gestört wird. Wir können dann mittels (26) und (27) den Erfolg dieser Zerstörung untersuchen.

Allein haben wir zu fordern, daß (26) für $t = 0$ gibt:

$$(30)\qquad (u_i)_{t=0} = u_{i\,0}.$$

Hieraus geht hervor, daß U_i und $u_{i\,0}$ nur in kleine Terme erster Ordnung verschieden sind. Natürlich müssen wir für $t = 0$ nicht nur die Gestalt der Bahn (nämlich mittels $u_{1\,0}$, $u_{2\,0}$), sondern auch ihre Orientierung und die Stelle des Elektrons auf ihr angeben.

Würde die Bewegung gar nicht zerstört, so würden wir für das Elektron gehabt haben:

$$(31)\qquad w_{i\,0} = \Omega_i(u_{1\,0}, u_{2\,0})\, t + \alpha_{i\,0}.$$

Die noch fehlenden Anfangsbedingungen werden also von $\alpha_{1\,0}$ und $\alpha_{2\,0}$ geliefert.

Demnach müssen wir (27) noch die Forderung auflegen, für $t = 0$

$$(32)\qquad (w_i)_{t=0} = \alpha_{i\,0}$$

zu geben.

Weiter bemerken wir, daß $\Omega_i(U_1, U_2)$ in (29) sich nur in kleine Terme erster Ordnung von $\Omega_i(u_{1\,0}, u_{2\,0})$ unterscheidet und weil dies auch für U_i und $u_{i\,0}$ gezeigt wurde, kann es auch von W_i und $w_{i\,0}$ behauptet werden.

Deshalb ist es erlaubt, hinter den Zeichen $\sum$, wo es nur kleine Faktoren a oder b gibt, U_i, W_i und α_i durch $u_{i\,0}$, $w_{i\,0}$ und $\alpha_{i\,0}$ zu ersetzen.

Künftighin nennen wir deswegen

$${}^{n}a_{m_1, m_2}(u_{1\,0}, u_{2\,0}) \text{ einfach } {}^{n}a_{m_1, m_2}$$

und

$$\Omega_m(u_{1\,0}, u_{2\,0}) \text{ einfach } \Omega_m.$$

In dieser Weise erhalten wir für $u_i - u_{i\,0}$ einen Ausdruck, wovon z. B. ein Term lautet:

$$-\frac{m_i\,{}^{n}a_{m_1, m_2}}{\Omega_m + \omega_n}\left[\cos\{(\Omega_m + \omega_n)t + \alpha_m\} - \cos\alpha_m\right],$$

wenn bequemlichkeitshalber gesetzt wird:

$$m_1\alpha_{1\,0} + m_2\alpha_{2\,0} = \alpha_m. \tag{33}$$

Solcherweise gelangt man zu:

$$u_i - u_{i\,0} = \sum_{m_1}\sum_{m_2}\sum_{n}$$

über:

$$\begin{cases} +\dfrac{2m_i\,{}^{n}a_{m_1, m_2}}{\Omega_m \pm \omega_n}\sin\left(\dfrac{\Omega_m \pm \omega_n}{2}t + \alpha_m\right)\sin\dfrac{\Omega_m \pm \omega_n}{2}t \\ -\dfrac{2m_i\,{}^{n}b_{m_1, m_2}}{\Omega_m \pm \omega_n}\cos\left(\dfrac{\Omega_m \pm \omega_n}{2}t + \alpha_m\right)\sin\dfrac{\Omega_m \pm \omega_n}{2}t. \end{cases} \tag{34}$$

Setzen wir (29) in (27), so wird nach (31):

$$w_i - w_{i\,0} = [\Omega_i(U_1, U_2) - \Omega_i(u_{1\,0}, u_{2\,0})]\,t + \sum_{m_1}\sum_{m_2}\sum_{n}$$

über:

$$\begin{cases} \dfrac{\partial}{\partial u_{i\,0}}\left[\dfrac{m_i\,{}^{n}a_{m_1, m_2}}{\Omega_m \pm \omega_n}\right]2\cos\left(\dfrac{\Omega_m \pm \omega_n}{2}t + \alpha_m\right)\sin\dfrac{\Omega_m \pm \omega_n}{2}t \\ +\dfrac{\partial}{\partial u_{i\,0}}\left[\dfrac{m_i\,{}^{n}b_{m_1, m_2}}{\Omega_m \pm \omega_n}\right]2\sin\left(\dfrac{\Omega_m \pm \omega_n}{2}t + \alpha_m\right)\sin\dfrac{\Omega_m \pm \omega_n}{2}t. \end{cases} \tag{35}$$

Hierin haben wir noch:

$$\begin{cases} \Omega_i(U_1, U_2) - \Omega_i(u_{1\,0}, u_{2\,0}) \\ \quad = \left(\dfrac{\partial\,\Omega_i}{\partial\,u_1}\right)_{u_i = u_{i\,0}}(U_1 - u_{1\,0}) + \left(\dfrac{\partial\,\Omega_i}{\partial\,u_2}\right)_{u_i = u_{i\,0}}(U_2 - u_{2\,0}), \end{cases} \tag{36}$$

wofür wir also noch $U_i - u_{i0}$ berechnen müssen. Aus (26) finden wir mit Rücksicht auf (30):

$$(37)\quad \begin{cases} U_i - u_{i0} = \sum\limits_{m_1}\sum\limits_{m_2}\sum\limits_{n} \dfrac{m_i\, {}^n a_{m_1, m_2}}{\Omega_m \pm \omega_n} \cos \alpha_m \\ \qquad\qquad + \sum\limits_{m_1}\sum\limits_{m_2}\sum\limits_{n} \dfrac{m_i\, {}^n b_{m_1, m_2}}{\Omega_m \pm \omega_n} \sin \alpha_m . \end{cases}$$

Nach Substitution in (36) bekommt man:

$$(38)\quad \begin{cases} \Omega_i(U_1, U_2) - \Omega_i(u_{10}, u_{20}) = \sum\limits_{m_1}\sum\limits_{m_2}\sum\limits_{n} \dfrac{D\,\Omega_i}{D_m u_0} \\ \qquad \times \left[\dfrac{{}^n a_{m_1, m_2}}{\Omega_m \pm \omega_n} \cos \alpha_m + \dfrac{{}^n b_{m_1, m_2}}{\Omega_m \pm \omega_n} \sin \alpha_m \right] \end{cases}$$

unter Benutzung des Symbols:

$$(39)\qquad \frac{D}{D_m u_0} = m_1 \frac{\partial}{\partial u_{10}} + m_2 \frac{\partial}{\partial u_{20}} .$$

Nun sind wir imstande, $w_i - w_{i0}$ in (35) zu berechnen, doch da wir später hauptsächlich mit $m_1 w_1 + m_2 w_2$ und mit

$$(40)\qquad \Delta w = m_1 w_1 + m_2 w_2 - (m_1 w_{10} + m_2 w_{20})$$

zu tun haben, schreiben wir lieber Δw aus, wieder unter Anwendung des Operators (39):

$$\Delta w = \sum_{m_1}\sum_{m_2}\sum_{n}$$

über:

$$(41)\quad \begin{cases} \dfrac{D\,\Omega_m}{D_m u_0} \left[\dfrac{{}^n a_{m_1, m_2}}{\Omega_m \pm \omega_n} \cos \alpha_m + \dfrac{{}^n b_{m_1, m_2}}{\Omega_m \pm \omega_n} \sin \alpha_m \right] t \\ \quad + \dfrac{D}{D_m u_0} \left\{ \dfrac{{}^n a_{m_1, m_2}}{\Omega_m \pm \omega_n} \right\} 2 \sin \dfrac{\Omega_m \pm \omega_n}{2} t \cos \left(\dfrac{\Omega_m \pm \omega_n}{2} t + \alpha_m \right) \\ \quad + \dfrac{D}{D_m u_0} \left\{ \dfrac{{}^n b_{m_1, m_2}}{\Omega_m \pm \omega_n} \right\} 2 \sin \dfrac{\Omega_m \pm \omega_n}{2} t \sin \left(\dfrac{\Omega_m \pm \omega_n}{2} t + \alpha_m \right) . \end{cases}$$

Auch brauchen wir später die Größe:

$$(42)\qquad \Delta F = F(u_1, u_2) - F(u_{10}, u_{20}) .$$

Hierfür haben wir:

$$(43)\qquad \Delta F = \left(\frac{\partial F}{\partial u_1} \right)_{u_i = u_{i0}} (u_1 - u_{10}) + \left(\frac{\partial F}{\partial u_2} \right)_{u_i = u_{i0}} (u_2 - u_{20}) .$$

Nach Substitution von (34) und Anwendung von (39) erhält man:

$$(44)\quad \begin{cases} \Delta F = \sum_{m_1}\sum_{m_2}\sum_{n} \dfrac{DF}{D_m u_s} \\ \qquad \times \left[\dfrac{2^n a_{m_1, m_2}}{\Omega_m \pm \omega_n}\right] \sin \dfrac{\Omega_m \pm \omega_n}{2} t \sin\left(\dfrac{\Omega_m \pm \omega_n}{2} t + \alpha_m\right) \\ \qquad - \dfrac{2^n b_{m_1, m_2}}{\Omega_m \pm \omega_n} \sin \dfrac{\Omega_m \pm \omega_n}{2} t \cos\left(\dfrac{\Omega_m \pm \omega_n}{2} t + \alpha_m\right). \end{cases}$$

Eine analoge Formel gilt für ΔG.

Jetzt sind wir fertig, das eigentliche Problem anzufassen.

§ 3. Berechnung von $\overline{x_e^2}$, $\overline{x_e y_e}$ und $\overline{y_e^2}$.

Hörte die Störungskraft auf $t = \tau$ plötzlich auf einzuwirken, so würde das Elektron eine „ungestörte Bahn" zu beschreiben anfangen mit den Quantenzahlen $(u_1)_{t=\tau}$ und $(u_2)_{t=\tau}$.

Setzen wir

$$(1)\qquad u_i = g_i \frac{h}{2\pi},$$

aber verstehen wir unter g_i in dieser klassischen Betrachtung eine kontinuierlich variable Größe (g_1 und g_2 entsprechen n bzw. n' von § 1), so haben wir:

$$(2a)\qquad \frac{h}{2\pi} x_e = \frac{h}{2\pi} \Delta g_1 = (u_1)_{t=\tau} - u_{10},$$

$$(2b)\qquad \frac{h}{2\pi} y_e = \frac{h}{2\pi} \Delta g_2 = (u_2)_{t=\tau} - u_{20},$$

welche rechten Glieder mittels (34), § 2, zu bestimmen sind. Bei der Berechnung von $\overline{x_e^2}$, $\overline{x_e y_e}$ und $\overline{y_e^2}$ hat man also mit Produkten zu tun, wie:

$$\begin{matrix}\sin \\ \cos\end{matrix}\left[\frac{\Omega_m \pm \omega_n}{2}\tau + m_1 \alpha_{10} + m_2 \alpha_{20}\right] \times \begin{matrix}\sin \\ \cos\end{matrix}\left[\frac{\Omega_p \pm \omega_q}{2}\tau + p_1 \alpha_{10} + p_2 \alpha_{20}\right].$$

Zur Mittelwertsbildung müssen wir mitunter mehr über die Anfangswerte α_{10}, α_{20} mitteln. Alle derartige Produkte fallen also hinweg, ausgenommen, wenn zu gleicher Zeit $p_1 = m_1$ und $p_2 = m_2$ ist. Aber von den jetzt noch übrigen Termen verschwinden auch noch eine Menge zufolge einer zweiten Mittelung.

Die restierenden Produkte sind ja noch behaftet mit den Faktoren ${}^{n}a_{m_1, m_2} \times {}^{q}a_{m_1, m_2}$ oder ${}^{n}a_{m_1, m_2} \times {}^{q}b_{m_1, m_2}$ usw. und diese besitzen, nach (8), § 2, ausgeschrieben, Terme mit $E_{xn} E_{xq}$, $E_{xn} E_{yq}$ usw.

Da aber die Koeffizienten in den Fourierreihen (4), (5), § 1, gegenseitig unabhängig sind, hat man:

$$(3) \qquad \begin{cases} \overline{E_{xn} E_{xq}} = \overline{E_{yn} E_{yq}} = 0 \text{ für } n \neq q, \\ \overline{E_{yn} E_{xq}} = 0, \text{ auch für } n = q. \end{cases}$$

Deshalb bleiben nur die Produkte mit gleichen Indizes $p_1 = m_1$, $p_2 = m_2$ und gleichem Index $q = n$ übrig.

Berechnen wir in den restierenden

$${}^{n}a^{2}_{m_1, m_2}, \quad {}^{n}a_{m_1, m_2} {}^{n}b_{m_1, m_2}, \quad {}^{n}b^{2}_{m_1, m_2}$$

nach (8), § 2, so finden wir schließlich mit Rücksicht auf (3) und auf:

$$(4) \qquad \overline{E^2_{xn}} = \overline{E^2_{yn}}$$

nach der Mittelung über α_{10} und α_{20}:

$$\frac{h^2}{4\pi^2 e^2} \overline{x_e^2} = m_1^2 \sum_{m_1} \sum_{m_2}$$

über:

$$(5) \qquad (F^2_{m_1, m_2} + G^2_{m_1, m_2}) \sum_{n} \overline{E^2_{xn}} \frac{\sin^2 \frac{\Omega_m \pm \omega_n}{2} \tau}{(\Omega_m \pm \omega_n)^2}.$$

In ähnlicher Weise finden wir für $\overline{x_e y_e}$ und $\overline{y_e^2}$ Formeln, die sich nur darin von (5) unterscheiden, daß dort der Faktor m_1^2 (vor $\sum \sum$) durch $m_1 m_2$, bzw. m_2^2 ersetzt ist.

In bekannter Weise[1]) hat man im Falle positiver Ω_m

$$(6) \qquad \sum_{n} \overline{E^2_{xn}} \frac{\sin^2 \frac{\Omega_m - \omega_n}{2} \tau}{(\Omega_m - \omega_n)^2} = \frac{T\tau}{4} \left(\overline{E^2_{xn}}\right)_{\omega_n = \Omega_m},$$

während dann die Terme mit Summen im Nenner in (5) zu vernachlässigen sind. Im Falle negativer Ω_m hat man nur die Terme mit Summen im Nenner zu betrachten und die anderen zu vernachlässigen und findet dann dasselbe Resultat.

1) M. Planck, a. a. O., S. 151.

Gerade wie Planck es tat[1]), zeigt man, daß:

$$T(\overline{E_{xn}^2})_{\omega_n = \Omega_n} = 2J(\nu_n) \tag{7}$$

mit

$$\nu_n = m_1 \nu_1 + m_2 \nu_2 . \tag{8}$$

In dieser Weise gelangt man zu:

$$\frac{h^2}{2\pi^2 e^2 \tau} \overline{x_e^2} = \sum_{m_1} \sum_{m_2} m_1^2 (F_{m_1, m_2}^2 + G_{m_1, m_2}^2) J(\nu_n), \tag{9a}$$

$$\frac{h^2}{2\pi^2 e^2 \tau} \overline{x_e y_e} = \sum_{m_1} \sum_{m_2} m_1 m_2 (F_{m_1, m_2}^2 + G_{m_1, m_2}^2) J(\nu_n), \tag{9b}$$

$$\frac{h^2}{2\pi^2 e^2 \tau} \overline{y_e^2} = \sum_{m_1} \sum_{m_2} m_2^2 (F_{m_1, m_2}^2 + G_{m_1, m_2}^2) J(\nu_n). \tag{9c}$$

Für das in § 1 erwähnte Problem haben wir $m_1 = 1$, $F_{m_1, m_2} = F_m$, $G_{m_1, m_2} = G_m$ zu setzen und die Summierung über m_1 fortzulassen, wodurch die in (20) § 1 erwähnten Formeln (25) für $\overline{x_e^2}$, $\overline{x_e y_e}$ und $\overline{y_e^2}$ entstehen.

§ 4. Berechnung von $\overline{x_e}$.

Zwar können wir schreiben:

$$\frac{h}{2\pi} x_e = (u_1)_{t=\tau} - u_{10},$$

aber durch das Mitteln über α_{10} und α_{20} würden doch alle Terme fortfallen, welche die Formel (34) ins rechte Glied einführen würde. Man sollte deshalb die Formel (34), § 2, genau bis auf Terme zweiter Ordnung abgeleitet haben, doch hierzu läßt sich die Störungsrechnung nicht anwenden, wenn es sich um eine Hamiltonsche Funktion mit unendlich viel Termen handelt. Darum müssen wir die Berechnung von $\overline{x_e}$ auf ganz andere Weise ausführen.

Da wir das azimutale Moment $u_1 = g_1 h/2\pi$ gesetzt haben, ist $x_e h/2\pi$ seine Zunahme und also gleich dem Zeitintegral des Moments der Störungskräfte:

$$(1) \quad \begin{cases} \dfrac{h}{2\pi} x_e = e \displaystyle\int_0^\tau (\mathsf{E}_y x - \mathsf{E}_x y)\, dt \\ \qquad = e \displaystyle\sum_n \int_0^\tau [E_{yn} x - E_{xn} y] \cos \omega_n t \, dt . \end{cases}$$

1) M. Planck, a. a. O., S. 108.

Damit nicht alle Terme beim Mitteln über α_{10} und α_{20} fortfallen, müssen wir x und y der *gestörten* Bahn entnehmen. Wir haben also in:

$$(2) \qquad x = \sum_{m_1} \sum_{m_2} x_{m_1, m_2}; \quad y = \sum_{m_1} \sum_{m_2} y_{m_1, m_2}$$

mit [nach (1), (2) § 2]

$$(3) \quad \begin{cases} x_{m_1, m_2} = F_{m_1, m_2}(u_1, u_2) \cos(m_1 w_1 + m_2 w_2) \\ \qquad\qquad - G_{m_1, m_2}(u_1, u_2) \sin(m_1 w_1 + m_2 w_2), \\ y_{m_1, m_2} = F_{m_1, m_2}(u_1, u_2) \sin(m_1 w_1 + m_2 w_2) \\ \qquad\qquad + G_{m_1, m_2}(u_1, u_2) \cos(m_1 w_1 + m_2 w_2) \end{cases}$$

u_i und w_i der gestörten Bahn einzusetzen.

Vergleichen wir Größen, die sich auf die gestörte Bahn beziehen, mit den entsprechenden in der ungestörten, so daß wir z. B. die Differenzen Δw [(41), § 2)] und ΔF [(44), § 2] einführen, so gibt eine Entwicklung nach diesen kleinen Größen:

$$(4) \quad \begin{cases} x_{m_1, m_2} \\ \quad = F_{m_1, m_2}(u_{10}, u_{20}) [\cos(\Omega_m t + \alpha_m) - \sin(\Omega_m t + \alpha_m) \Delta w] \\ \quad + \cos(\Omega_m t + \alpha_m) \Delta F_{m_1, m_2} - \sin(\Omega_m t + \alpha_m) \Delta G_{m_1, m_2} \\ \quad - G_{m_1, m_2} [\sin(\Omega_m t + \alpha_m) + \cos(\Omega_m t + \alpha_m) \Delta w] \end{cases}$$

und eine analoge Formel für y_{m_1, m_2}.

Wir leiteten in § 2 für ΔW und ΔF die Ausdrücke (41) und (44) ab.

Von den damals gefundenen Reihen haben wir natürlich in (4) und in der entsprechenden Formel für y_{m_1, m_2} nur die Terme mit Indizes m_1, m_2 in Betracht zu ziehen (dank der Mittelwertsbildung über α_{10} und α_{20}). Weiter ist nach (1) und (2)

$$\frac{h}{2\pi} x_s = e \sum_{m_1} \sum_{m_2} \sum_{n} \int_0^\tau (E_{yn}\, x_{m_1, m_2} - E_{xn}\, y_{m_1, m_2}) \cos \omega_n t \, dt.$$

Der Unabhängigkeit der Koeffizienten E_{xn}, E_{yn} usw. zufolge brauchen wir in (4) nur die Terme mit E_{yn} und in dem entsprechenden Ausdruck für y_{m_1, m_2} nur die Terme mit E_{xn} zu beachten.

Werden diese nun nach α_{10} und α_{20} gemittelt, so ergeben sie mit Berücksichtigung von (4), § 8:

$$\frac{h}{2\pi}\overline{x_c} = \frac{e^2}{2}\sum_{m_1}\sum_{m_2}$$

über:

$$(5)\quad \begin{cases} (F^2_{m_1,m_2} + G^2_{m_1,m_2})\,\dfrac{D\,\Omega_m}{D_m\,u_0}\sum_n \overline{E^2_{xn}}\displaystyle\int_0^\tau {}^nI_{m_1,m_2}(t)\,dt \\ \qquad + \dfrac{D(F^2_{m_1,m_2} + G^2_{m_1,m_2})}{D_m\,u_0}\sum_n \overline{E^2_{xn}}\displaystyle\int_0^\tau {}^nII_{m_1,m_2}(t)\,dt, \end{cases}$$

wo wir die Abkürzungen einführten:

$$(6)\quad {}^nI_{m_1,m_2}(t) = \frac{(\Omega_m \pm \omega_n)\,t\cos\Omega_m t - \sin\Omega_m t \pm \omega_n t}{(\Omega_m \pm \omega_n)^2}\cos\omega_n t,$$

$$(7)\quad {}^nII_{m_1,m_2}(t) = \frac{\sin\Omega_m t \pm \sin\omega_n t}{\Omega_m \pm \omega_n}\cos\omega_n t.$$

Wir rechnen auch hier wieder nur den Fall positiver Ω_m durch und haben dann bloß die Terme mit einer Differenz im Nenner mitzunehmen. (Bei negativer Ω_m nur diejenigen mit einer Summe; das Resultat ist analog.)

Nach einer einfachen Herleitung finden wir (wenn wir die Indizes für einen Augenblick fortlassen)

$$(8)\quad \begin{cases} \displaystyle\int_0^\tau I(t)\,dt \\ \quad = \dfrac{1}{2}\displaystyle\int_0^\tau \frac{t\cos(\Omega-\omega)t}{\Omega-\omega}\,dt - \frac{1}{2}\int_0^\tau \frac{\sin(\Omega-\omega)t}{(\Omega-\omega)^2}\,dt \\ \quad + \dfrac{1}{2}\displaystyle\int_0^\tau \frac{t\cos(\Omega+\omega)t}{\Omega-\omega}\,dt - \int_0^\tau \frac{\cos\dfrac{\Omega+3\omega}{2}\,t\sin\dfrac{\Omega-\omega}{2}\,t}{(\Omega-\omega)^2}\,dt. \end{cases}$$

Nun ist nach (6), § 2:

$$(9)\quad \sum_n \overline{E^2_{xn}}\int_0^\tau {}^nI_{m_1,m_2}(t)\,dt = \frac{T}{2\pi}\int_0^\infty \overline{E^2_{xn}}\int_0^\tau {}^nI_{m_1,m_2}(t)\,dt\,d\omega_n$$

und es ist aus der Planckschen Theorie wohlbekannt, daß solche Terme wie in (8) nur in der Nähe von $\omega = \Omega$ einen nennenswürdigen Beitrag für (9) liefern. Dort ist

$$\cos\frac{\Omega+3\omega}{2}\,t$$

eine stark oszillierende Funktion, während

$$\sin \frac{\Omega - \omega}{2} t$$

dagegen eine große Periode hat.

Es ist also erlaubt, im letzten Integral von (8)

$$\sin \frac{\Omega - \omega}{2} t = \frac{\Omega - \omega}{2} t$$

zu setzen, so daß eine weitere Verwandlung führen kann zu:

$$(9) = \frac{T}{4\pi} \int_0^\infty \overline{E_{xn}^2} \int_0^\tau \left[\frac{t \cos(\Omega - \omega) t}{\Omega - \omega} - \frac{\sin(\Omega - \omega) t}{(\Omega - \omega)^2} - \frac{\sin \frac{3\Omega + 5\omega}{2} t \cdot \sin \frac{\Omega - \omega}{2} t}{\Omega - \omega} t \right] dt \, dw_n .$$

Der letzte Term ist dank seinem ersten stark oszillierenden Faktor zu vernachlässigen, so daß

$$(10) \qquad (9) = \frac{T}{4\pi} \int_{-\Omega_m}^\infty \overline{E_{xn}^2}(\omega_n) \left[-\frac{\tau \sin x\tau}{x^2} + \frac{4 \sin^2 \frac{x\tau}{2}}{x^3} \right] dx ,$$

wenn wir setzen:

$$\omega - \Omega_m = x .$$

Wir sind nun gehalten, hier zu schreiben[1]):

$$(11) \qquad \tfrac{1}{2} T \, \overline{E_{xn}^2}(\omega_n) = J(\nu_m) + \frac{x}{2\pi} \left(\frac{\partial J}{\partial \nu} \right)_{\nu = \nu_m} ,$$

denn, würde nur der erste Teil von (11) in (10) substituiert, so hätte man dort mit einer ungeraden Funktion von $x\tau$ zu tun, welche integriert von $-\Omega\tau$ bis $+\infty$, also praktischerweise von $-\infty$ bis $+\infty$, verschwinden würde. Deshalb brauchen wir nur den zweiten Teil von (11) zu berücksichtigen. Wir finden dann für (9):

$$(12) \qquad (9) = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{\partial J}{\partial \nu} \right)_{\nu = \nu_m} \left[-\tau \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin y}{y} dy + 2\tau \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2 z}{z^2} dz \right] = \frac{\tau}{2} \left(\frac{\partial J}{\partial \nu} \right)_{\nu = \nu_m} .$$

1) Wie es Planck auch beim Rotator getan hat.

Noch bleibt in (5) übrig zu berechnen:

$$(13) \qquad \sum_n \overline{E_{xn}^2} \int_0^\tau {}^n\Pi_{m_1, m_2}(t)\, dt.$$

Wählen wir wieder den zweiten der im Doppelzeichen enthaltenen Fälle, so erhalten wir nach einigen einfachen Reduktionen (unter vorläufiger Fortlassung aller Indizes):

$$(14) \quad (13) = \sum_\omega \frac{\overline{E_{xn}^2}}{\Omega - \omega} \left[\frac{\sin^2 \frac{\Omega + \omega}{2} \tau}{\Omega + \omega} + \frac{\sin^2 \frac{\Omega - \omega}{2} \tau}{\Omega - \omega} - \frac{\sin^2 \omega \tau}{2\omega} \right].$$

Nun hat man:

$$\begin{aligned} &\frac{\sin^2 p\tau}{p} - \frac{\sin^2 q\tau}{q} \\ &= [(q-p)\sin^2 p\tau + p \sin^2 p\tau - p \sin^2 q\tau] : pq \\ &= [2(q-p)\sin^2 p\tau - p(\cos 2q\tau - \cos 2p\tau)] : 2pq \\ &= [(q-p)\sin^2 p\tau + p \sin(p+q)\tau \sin(p-q)\tau] : pq. \end{aligned}$$

Nehmen wir hier $p = (\Omega + \omega) : 2$ und $q = \omega$, so ergibt (14):

$$(15) \quad (13) = \sum_n \overline{E_{xn}^2} \left[\frac{\sin^2 \frac{\Omega - \omega}{2} \tau}{(\Omega - \omega)^2} - \frac{\sin^2 \frac{\Omega + \omega}{2} \tau}{2\omega(\Omega + \omega)} + \frac{\sin \frac{\Omega + 3\omega}{2} \tau \times \sin \frac{\Omega - \omega}{2} \tau}{2\omega(\Omega - \omega)} \right].$$

Der mittlere Term ist zu vernachlässigen wegen der Summe im Nenner (wir nahmen Ω positiv), der dritte ebensosehr wegen eines Faktors, der bei $\omega = \Omega$ stark oszilliert.[1]) Aus (15) folgt deshalb in Verbindung mit [(6), (7), § 3]:

$$(16) \qquad \sum_n \overline{E_{xn}^2} \int_0^\tau {}^n\Pi_{m_1, m_2}(t)\, dt = \frac{\tau}{2} J(\nu_m).$$

Zur Berechnung von $\frac{h}{2\pi} \overline{x_e}$ müssen (12) und (16) in (5) substituiert werden.

---

1) In der Nähe von $\omega = 0$ würde der Ausdruck [ ] einen endlichen Wert haben, der wegen $J(0) = 0$ nicht in Betracht kommen kann. Wir nahmen ja nur wechselnde Störungskräfte an.

Führt man wieder mittels (1), § 3, die dimensionslosen Größen g_i ein und in Analogie mit (39), § 2, den Operator:

$$\frac{D}{D_m g_0} = m_1 \frac{\partial}{\partial g_{10}} + m_2 \frac{\partial}{\partial g_{20}} \tag{17}$$

(wo g_{i0} die Quantenzahlen einer ungestörten Bewegung bedeuten), so wird also gefunden:

$$\frac{h^2}{\pi^2 e^2 \tau} \overline{\overline{x_e}} = \sum_{m_1} \sum_{m_2} \frac{D}{D_m g_0} (F^2_{m_1, m_2} + G^2_{m_1, m_2}) J(\nu_{m_1})]. \tag{18}$$

§ 5. Berechnung von $\overline{\overline{y_e}}$.

Hierzu läßt sich die Formel (34) aus der Störungstheorie ebensowenig anwenden, wie zu der Berechnung von $\overline{\overline{x_e}}$. Wir müssen auch hier einen ganz anderen Weg einschlagen.

Wie sich im nachfolgenden ergeben wird, können wir den Mittelwert der Zunahme der Energie bis auf Terme zweiter Ordnung genau bestimmen. Nennen wir diese $\overline{\eta_\tau}$.

Die Energie der gestörten Bewegung kann im Momente $t = \tau$ nur von $(u_1)_{t=\tau}$ und $(u_2)_{t=\tau}$ abhängen, denn wenn die Störungskräfte plötzlich auf $t = \tau$ verschwinden, so würde das Elektron eine „ungestörte" diesen Impulsen entsprechende Bewegung ausführen, und da u_1 und u_2 zu einem System von Separationsvariabeln gehören, hängt die Energie nur von diesen ab. Wir haben also:

$$\left\{ \begin{aligned} \eta_\tau = {} & \left(\frac{\partial H_1}{\partial u_1}\right)_{u_i = u_{i0}} (u_1 - u_{10}) + \left(\frac{\partial H_1}{\partial u_2}\right)_{u_i = u_{i0}} (u_2 - u_{20}) \\ & + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 H_1}{\partial u_1^2}\right)_{u_i = u_{i0}} (u_1 - u_{10})^2 + \left(\frac{\partial^2 H_1}{\partial u_1 \partial u_2}\right)_{u_i = u_{i0}} (u_1 - u_{10}) \\ & \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad (u_2 - u_{20}) \\ & + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 H_1}{\partial u_2^2}\right)_{u_i = u_{i0}} (u_2 - u_{10})^2, \end{aligned} \right. \tag{1}$$

wo u_i für $t = \tau$ einzusetzen ist.

Nun ist

$$\frac{\partial H_1}{\partial u_i} = \Omega_i = 2\pi \nu_i$$

und deshalb

$$\frac{\partial^2 H_1}{\partial u_1 \partial u_2} = \frac{\partial \Omega_1}{\partial u_2} = \frac{\partial \Omega_2}{\partial u_1},$$

so daß wir nach Einführung von g_i den Ausdruck (1) symmetrisch schreiben können als:

$$(2)\quad \begin{cases} \dfrac{\eta}{h} = \nu_1 \overline{x_e} + \nu_2 \overline{y_e} + \dfrac{1}{2}\dfrac{\partial \nu_1}{\partial g_1}\overline{x_e^2} + \dfrac{1}{2}\dfrac{\partial \nu_2}{\partial g_2}\overline{x_e y_e} \\ \qquad + \dfrac{1}{2}\dfrac{\partial \nu_2}{\partial g_1}\overline{x_e y_e} + \dfrac{1}{2}\dfrac{\partial \nu_2}{\partial g_2}\overline{y_e^2}, \end{cases}$$

wo in ν_i und $\partial \nu_i / \partial g_i$ $u_i = u_{i0}$ zu nehmen ist. $\overline{x_e}$ haben wir in § 4, $\overline{x_e^2}$, $\overline{x_e y_e}$, $\overline{y_e^2}$ in § 3 berechnet. Wäre also auch η bekannt, so würden wir $\overline{y_e}$ gefunden haben. Nun ist:

$$(3)\quad \begin{cases} \eta = e\int_0^\tau (\mathsf{E}_x \dot{x} + \mathsf{E}_y \dot{y})\, dt \\ \qquad = e \sum_{m_1} \sum_{m_2} \sum_{n} \int_0^\tau (E_{x\,n}\, \dot{x}_{m_1, m_2} + E_{y\,n}\, \dot{y}_{m_1, m_2})\, dt. \end{cases}$$

Damit bei der Mittelung über α_{10} und α_{20} nicht alle Terme verschwinden, müssen wir $\dot{x}_{m_1, m_2}$ und $\dot{y}_{m_1, m_2}$ nicht der ungestörten, sondern der gestörten Bewegung entnehmen. Wir schreiben also nach (3), § 4:

$$(4)\quad \begin{cases} \dot{x}_{m_1, m_2} = \\ -\left[F_{m_1, m_2}(u_1, u_2) \sin w_m + G_{m_1, m_2}(u_1, u_2) \cos w_m\right] \dot{w}_m \\ +\left[\dfrac{\partial F_{m_1, m_2}(u_1, u_2)}{\partial u_1}\dot{u}_1 + \dfrac{\partial F_{m_1, m_2}(u_1, u_2)}{\partial u_2}\dot{u}_2\right] \cos w_m \\ -\left[\dfrac{\partial G_{m_1, m_2}(u_1, u_2)}{\partial u_1}\dot{u}_1 + \dfrac{\partial G_{m_1, m_2}(u_1, u_2)}{\partial u_2}\dot{u}_2\right] \sin w_m \end{cases}$$

mit

$$w_m = m_1 w_1 + m_2 w_2 = \Omega_m t + \alpha_m + \Delta w,$$
$$\dot{w}_m = \Omega_m + \Delta \dot{w},$$

wo $\Delta \dot{w}$ aus dem in (41), § 2, für Δw gegebenen Ausdruck durch Differentiation gefunden wird.

Führen wir noch nach (42) § 2 die Differenzen ΔF und ΔG ein, die ebenso wie Δw, $\Delta \dot{w}$ und $\dot{u}_i$ klein von der ersten Ordnung sind, so können wir (4) nach diesen Größen entwickeln (bis auf Terme erster Ordnung). Da $\dot{u}_i$ schon klein ist, dürfen wir in $\partial F / \partial u_i$ und $\partial G / \partial u_i$ $u_i = u_{i0}$ nehmen.

Bedenken wir noch, daß sich durch Differentiation von u_i aus (34), § 2, ergibt:

$$\dot{u}_1 : \dot{u}_2 = m_1 : m_2,$$

so wird es klar, daß in (4) auftreten wird:

$$m_1 \partial F/\partial u_1 + m_2 \partial F/\partial u_2 = DF/D_m u_0$$

und gleichfalls $DG/D_m u_0$.

In dieser Weise wird (4), wenn die Indizes teilweise weggelassen werden:

$$(5)\quad \left\{\begin{aligned} &\dot{x}_{m_1,m_2} = \\ &- \Omega_m [F_{m_1,m_2} \sin(\Omega_m t + \alpha_m) + G_{m_1,m_2} \cos(\Omega_m t + \alpha_m)] \\ &- \Omega [F \cos(\Omega t + \alpha) - G \sin(\Omega t + \alpha)] \Delta w \\ &- [F \sin(\Omega t + \alpha) + G \cos(\Omega t + \alpha)] \Delta \dot{w} \\ &- \Omega \sin(\Omega t + \alpha) \Delta F - \Omega \cos(\Omega t + \alpha) \Delta G \\ &+ \left[\frac{DF}{D_m u_0} \cos(\Omega t + \alpha) - \frac{DG}{D_m u_0} \sin(\Omega t + \alpha)\right] \frac{\dot{u}_i}{m_i}, \end{aligned}\right.$$

wo die Koeffizienten F_{m_1,m_2} und G_{m_1,m_2} für $u_i = u_{i0}$ zu bilden sind.

Da $\alpha_m = m_1 \alpha_{10} + m_2 \alpha_{20}$, brauchen wir in den in § 2 für Δw, $\Delta \dot{w}$, ΔF, ΔG und $\dot{u}_i$ gefundenen Ausdrücken nur die Terme mit Indizes m_1, m_2 zu betrachten, da ja die anderen in (5) bei der Mittelwertsbildung über α_{10} und α_{20} verschwinden.

Eine entsprechende Formel gilt für $\dot{y}_{m_1,m_2}$. Wegen der Unabhängigkeit der Koeffizienten E_{xn} usw. brauchen wir für die Berechnung von η nach (3) in $\dot{x}_{m_1,m_2}$ nur die Terme mit E_{xn} und in $\dot{y}_{m_1,m_2}$ nur diejenigen mit E_{yn} aufzuschreiben.

Wir bekommen so schließlich, mit Rücksicht auf (4), § 3:

$$(6)\quad \left\{\begin{aligned} &e \sum_n \int_0^\tau E_{xn} \dot{x}_{m_1,m_2} \cos \omega_n t \, dt \\ &\quad = \frac{e^2}{4} (F^2_{m_1,m_2} + G^2_{m_1,m_2}) \Omega_m \frac{D\Omega_m}{D_m u_0} \sum_n \overline{E^2_{xn}} \int_0^\tau {}^n L_{m_1,m_2}(t) \, dt \\ &\quad + \frac{e^2}{4} \frac{D\{(F^2_{m_1,m_2} + G^2_{m_1,m_2}) \Omega_m\}}{D_m u_0} \sum_n \overline{E^2_{xn}} \int_0^\tau {}^n \Pi_{m_1,m_2}(t) \, dt \end{aligned}\right.$$

mit einer analogen Formel für

$$e \sum_n \int_0^\tau E_{yn} \dot{y}_{m_1,m_2} \cos \omega_n t \, dt.$$

Tragen wir für die Integrale in (6) ihre Werte nach (12) und (16), § 4, ein, so erhalten wir aus (3) mit Einführung von g_i statt u_i und mit Rücksicht auf (4), § 3:

$$(7) \qquad \eta = \frac{e^2\pi^3\tau}{h} \sum_{m_1} \sum_{m_2} \frac{D}{D_m g_0} \{(F^2_{m_1,m_2} + G^2_{m_1,m_2}) \nu_m J(\nu_m)\}.$$

Da die Ableitung dieser Formel im Falle von f Winkelvariabeln gerade analog verläuft, dank der bis jetzt beibehaltenen Symmetrie, läßt sich hieraus sofort die Formel für die gemittelte Energiezunahme ableiten, welche J. H. van Vleck für diesen Fall gefunden und vorläufig mitgeteilt hat, deren Ableitung er aber noch geben wird.[1])

Nach Einsetzung von (7) in (2) und Anwendung der Formeln für $\overline{x_e}$, $\overline{x_e^2}$, $\overline{x_e y_e}$ und $\overline{y_e^2}$ würde nun $\overline{y_e}$ sich aus (2) berechnen lassen.

§ 6. Bestätigung der Identitäten (12) und (13) aus § 1. Bemerkung über die Ausbreitung zum Fall für drei Freiheitsgrade.

Absichtlich hatten wir der Symmetrie halber m_1 und m_2 in den vorigen Paragraphen auf gleichwertige Weise behandelt.

Zur Verifikation jener Identitäten müssen wir aber bedenken, daß x_e als Zunahme einer azimutalen Quantenzahl definiert worden ist, und weil sie sich auf w_1 bezieht, haben wir $m_1 = 1$ zu setzen, die Summation über m_1 wegzulassen und in Übereinstimmung mit (17) und (18), § 2, weiter von F_m und G_m zu sprechen, wo m die Rolle von m_2 übernommen hat.

Mit Rücksicht hierauf finden wir aus (9), § 3:

$$\frac{\partial \overline{x_e^2}}{\partial g_1} + \frac{\partial \overline{x_e y_e}}{\partial g_2} = \frac{2\pi^2 e^2 \tau}{h^2} \sum_m$$

über:

$$\frac{\partial}{\partial g_1}\{(F_m^2 + G_m^2) J(\nu_m)\} + \frac{\partial}{\partial g_2}\{m(F_m^2 + G_m^2) J(\nu_m)\},$$

was wegen (17), § 4, in den Ausdruck für $2\overline{x_e}$ übergeht, der sich aus der für $m_1 = 1$ modifizierten Formel (18), § 4, ergibt, womit die erste Identität nachgewiesen ist.

Um die zweite zu beweisen, könnten wir zuerst $\overline{y_e}$ aus (2), § 5, ableiten.

Einfacher ist es aber, die zweite Identität für einen Augenblick anzunehmen und zu zeigen, daß sie zusammen mit der schon bewiesenen ersten zum richtigen Ausdruck für η

1) J. H. van Vleck, A correspondence Principle for Absorption. Journal of Opt. Soc. of Am. and Rev. of Sc. Instr. July 1924, S. 27.

führt. Durch Umkehrung der Beweisführung wird dann die zweite Identität sogleich bestätigt sein.

Nun läßt sich unter Benutzung beider Identitäten der Ausdruck (2), § 5, für η schreiben als:

$$\frac{\eta}{h} = \frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial g_1}(\nu_1 \overline{x_e^2}) + \frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial g_2}(\nu_1 \overline{x_e y_e}) + \frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial g_1}(\nu_2 \overline{x_e y_e}) + \frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial g_2}(\nu_2 \overline{y_e^2})$$

und also nach (9), § 8, mit $m_1 = 1$, $m_2 = m$:

$$\begin{aligned}\frac{h}{\pi^2 e^2 \tau}\eta &= -\sum_m \left(\frac{\partial}{\partial g_1} + m\frac{\partial}{\partial g_2}\right)\{(F_m^2 + G_m^2) J(\nu_m)\cdot \nu_1\} \\ &\quad + \sum_m m\left(\frac{\partial}{\partial g_1} + m\frac{\partial}{\partial g_2}\right)\{(F_m^2 + G_m^2) J(\nu_m)\cdot \nu_2\} \\ &= \frac{D}{D_m g_e}\{(F_m^2 + G_m^2) J(\nu_m)\cdot(\nu_1 + m\nu_2)\},\end{aligned}$$

also in Übereinstimmung mit dem schon früher [(7), § 5] gefundenen Wert für η.

Bemerkung über das Problem mit drei Freiheitsgraden.

Die Schwierigkeit in der Ableitung des Planckschen Strahlungsgesetzes liegt hauptsächlich immer im Beweis der benötigten Identitäten.

Besaß das Atom drei Freiheitsgrade und also drei Quantenzahlen g_1, g_2, g_3, deren Zunahmen durch Ein- bzw. Ausstrahlung mit $x_e, y_e, z_e, -x_e, -y_e, -z_e$ angegeben werden mögen, so lehrt eine derartige Wahrscheinlichkeitsbetrachtung, wie wir sie im zweidimensionalen Problem hielten, daß nun die Identität von:

$$2\overline{x_e} - \frac{\partial \overline{x_e^2}}{\partial g_1} - \frac{\partial \overline{x_e y_e}}{\partial g_2} - \frac{\partial \overline{x_e z_e}}{\partial g_3} = 0,$$

$$2\overline{y_e} - \frac{\partial \overline{x_e y_e}}{\partial g_1} - \frac{\partial \overline{y_e^2}}{\partial g_2} - \frac{\partial \overline{y_e z_e}}{\partial g_3} = 0,$$

$$2\overline{z_e} - \frac{\partial \overline{x_e z_e}}{\partial g_1} - \frac{\partial \overline{y_e z_e}}{\partial g_2} - \frac{\partial \overline{z_e^2}}{\partial g_3} = 0$$

für die Ableitung des Planckschen Gesetzes erforderlich ist. Hierin können $\overline{x_e^2}$, $\overline{x_e y_e}$, $\overline{y_e z_e}$ usw. wieder mit der Störungs-

theorie berechnet werden. Man hat dazu nur die symmetrischen Formeln (9), § 8, in auf der Hand liegender Weise diesem Falle anzupassen. Die Schwierigkeit liegt aber in der Berechnung von $\overline{\overline{x_e}}$, $\overline{\overline{y_e}}$ und $\overline{\overline{z_e}}$ genau bis auf Terme zweiter Ordnung.

Aber wir können auch hier gleichfalls wie früher die gemittelte Energiezunahme im gewünschten Genauigkeitsgrade berechnen nach:

$$\eta = e\int_0^t (\mathsf{E}_x\dot{x} + \mathsf{E}_y\dot{y} + \mathsf{E}_z\dot{z})\,dt,$$

wo $\dot{x}$, $\dot{y}$, $\dot{z}$ der gestörten, mittels der Störungstheorie bis auf Terme erster Ordnung genau gefundenen Bahn zu entnehmen sind.

Wir können nun η analog wie früher [vgl. (2), § 5] in $\overline{\overline{x_e}}$, $\overline{\overline{y_e}}$, $\overline{\overline{z_e}}$, $\overline{\overline{x_e^2}}$, $\overline{\overline{x_e y_e}}$ usw. ausdrücken.

Sind also einmal $\overline{\overline{x_e}}$ und $\overline{\overline{y_e}}$ bis in zweiter Näherung gefunden, so ist auch $\overline{\overline{z_e}}$ in hinreichender Genauigkeit bekannt.

Nun lassen sich in einem Atom mit drei Freiheitsgraden immer zwei zyklische Koordinaten anweisen. Man denke nur an die räumliche Quantelung der Kepplerellipsen, wo man ein äquatoriales Moment p_φ um die Z-Achse und das totale Moment p_ψ um eine Gerade senkrecht auf der Bahnebene unterscheidet.

φ ist ein in der XOY-Ebene gemessener Winkel und ψ ein anderer in der invariablen Ebene (im Falle einer Keplerbewegung in der Bahnebene selbst).

Da p_φ und p_ψ in der ungestörten Bewegung konstant bleiben, sind φ und ψ hier die zwei zyklischen Koordinaten.

Diese Betrachtung ist natürlich nicht wesentlich mit der Annahme einer Keplerbewegung verknüpft, sondern gilt allgemein dort, wo es sich um kräftefreie Atome handelt, worin eine Rotation zu den Bewegungsmöglichkeiten gehört. p_φ und p_ψ wählen wir dann als u_1 und u_2 in einem Impulssystem u_1, u_2, u_3 mit entsprechenden Winkelvariablen w_1, w_2, w_3, denn das Problem ist dank dem Auftreten der zyklischen Koordinaten φ und ψ immer trennbar.

Dies setzt uns in den Stand $\overline{\overline{x_e}}$ und $\overline{\overline{y_e}}$ in genügender Genauigkeit zu berechnen. Sie lassen sich schreiben als Zeitintegrale von Momenten der Störungskräfte. Wird der Arm

eines solchen Momentes mittels der Störungstheorie bis auf Terme erster Ordnung genau bestimmt und eingesetzt, so findet man $\overline{x_\varepsilon}$ und $\overline{y_\varepsilon}$ bis in der zweiten Ordnung genau.

Im Falle von mehr als drei Freiheitsgraden kann dieser Kunstgriff uns nicht mehr helfen.

Die benötigten Identitäten müssen dann bis auf drei angenommen werden, weil die Störungstheorie, wie wir sie in Nachfolgung von Epstein angewandt haben, ganz auf Entwicklungen erster Ordnung beruht und diese lassen sich wegen der unendlich vielen Terme nicht mittels einer zweiten Näherung genauer und zu gleicher Zeit in einer übersichtlichen Form darstellen.

§ 7. Berechnung von $\overline{x_a}$ und $\overline{y_a}$.
Nähere Begründung der in § 1 angenommenen Größenverhältnisse.

Bewegt sich ein Elektron in der XOY-Ebene, so ist nach Lorentz[1]) die zu überwindende Widerstandskraft (*hier* in gewöhnlichen Einheiten):

$$(1) \qquad K_x = \frac{2}{3}\frac{e^2}{c^3}\ddot{x}, \quad K_y = \frac{2}{3}\frac{e^2}{c^3}\ddot{y}.$$

Wir halten, gerade wie Planck, das Ausstrahlungsproblem in der klassischen Rechnung frei vom Einstrahlungsprozeß, da diese Berechnungen nur zu einer Annäherung des Quantenvorganges dienen, wo Aus- und Einstrahlung doch auch frei voneinander stattfinden können.

Die Änderungen, welche n und n' zufolge der Kräfte (1) im Zeitraum τ untergehen, sind $-x_a$ und $-y_a$ und lassen sich bestimmen aus:

$$(2) \qquad -\frac{h}{2\pi}x_a = \int_0^\tau (K_y\dot{x} - K_x\dot{y})\,dt$$

und mit Rücksicht auf (2), § 5, aus

$$(3) \qquad -h\nu_1 x_a - h\nu_2 y_a = \int_0^\tau (K_x\dot{x} + K_y\dot{y})\,dt.$$

Da K_x und K_y nach (1) auch schon von der beschriebenen Bahn abhängen, darf man nach Substitution von (1) in (2) und (3)

1) H. A. Lorentz, Theory of Electrons, S. 49.

$\dot{x}$, $\ddot{x}$, $\dot{y}$ und $\ddot{y}$ einfach der ungestörten Bewegung entnehmen und also aus (17) und (18) § 1 berechnen (worin $u_i = u_{i0}$, $w_i = w_{i0}$ zu setzen).

Bilden wir in den Gleichungen (2) und (3) wieder die Mittelwerte über die Anfangswerte α_{i0} von w_{i0}, so gibt erstere sofort die in § 1 für $\frac{h}{2\pi}\overline{x_a}$ erwähnte Formel (19a), während aus letzterer nach Subtraktion der ersteren die Formel (19b), § 1, für $\frac{h}{2\pi}\overline{y_a}$ entsteht.

Einige Betrachtungen über die in § 1 angenommenen Größenverhältnisse.

I. Wir setzten in § 1 voraus, daß die Formänderung der Bahn zufolge der Ausstrahlung im Zeitraum τ, der doch viele Umlaufsperioden enthalten sollte, nur gering sein würde. Selbstverständlich wird die Richtigkeit dieser Annahme ganz von der Wahl des Atommodelles abhängen.

Uns interessieren nur die Atommodelle, welche quantentheoretisch nicht allzu unwahrscheinlich sind. In Fragen bezüglich Größenordnung können wir dann bequem das Wasserstoffatom als Repräsentanten wählen.

Untersuchen wir z. B. die Sommerfeldschen Ellipsen im Wasserstoffatom.

Sobald gezeigt worden ist, daß die in der Zeit τ ausgestrahlte Energie relativ zur totalen gering ist, können wir von der Gestaltsänderung der Bahn durch Ausstrahlung absehen. Die ausgestrahlte Energie hängt nämlich von $\dot{x}_a + \dot{y}_a$ ab und da diese beiden immer dasselbe Vorzeichen haben, können in diesem Falle $\overline{\dot{x}_a}$ und $\overline{\dot{y}_a}$ nur klein in bezug auf 1 sein und kann die Bahn sich also nicht nennenswert geändert haben.

Nun kann man sich leicht eine Vorstellung machen von der Größenordnung der ausgestrahlten Energie, durch diese z. B. zuerst zu berechnen in der Voraussetzung, daß das Elektron während der Zeit $T_0 = 1/\omega_0$ gerade die ungestörte Ellipse ganz durchläuft.

Gebrauchen wir für die Ellipse die Gleichungen:

$$x = a\cos w, \quad y = b\sin w, \tag{4}$$

wo a und b die halbe große bzw. kleine Achse der Ellipse und w die exzentrische Anomalie bezeichnet.

Aus der Kepplerrelation folgern wir:

$$w = \frac{\omega_0}{1 - k \cos w} \tag{5}$$

(k = die Exzentrizität der Ellipse).

Während der Periode T_0 wird eine Energiemenge ausgestrahlt im Betrage von:

$$\eta_a(T_0) = \frac{2}{3}\frac{e^2}{c^3}\int_0^{T_0}(\dot{x}\ddot{x} + y\ddot{y})\,dt$$

$$= \frac{2e^2}{3c^3}\left[\dot{x}\dot{x}\Big|_0^{T_0} + y\dot{y}\Big|_0^{T_0} - \int_0^{T_0}\dot{x}^2\,dt - \int_0^{T_0}\dot{y}^2\,dt\right]$$

$$= -\frac{2e^2}{3c^3}\int_0^{T_0}(\dot{x}^2 + \dot{y}^2)\,dt.$$

Wählen wir $w = 0$ für $t = 0$, so daß $w = 2\pi$ wird für $t = T_0$, so ergibt sich hieraus nach (4) und (5) und mittels der bekannten Relation:

$$b^2 = a^2 - a^2k^2:$$

$$\eta_a(T_0) = -\frac{e^2a^2\omega_0^2}{3c^3}\int_0^{\pi}\frac{dw}{(1 - k\cos w)^3}.$$

Dieses Integral läßt sich folgendermaßen herleiten:

$$\frac{d}{dw}\,\frac{\sin w}{(1 - k\cos w)^2} = \frac{k\cos^2 w + \cos w - 2k}{(1 - k\cos w)^3},$$

so daß

$$\int_0^{\pi}\frac{k\cos^2 w + \cos w - 2k}{(1 - k\cos w)^3}\,dw = 0,$$

also nach der Identität:

$$k\cos^2 w + \cos w - 2k$$
$$= (1 - k\cos w)(-2/k - \cos w) - 2k + 2/k:$$

$$\left(2k - \frac{2}{k}\right)\int_0^{\pi}\frac{dw}{(1 - k\cos w)^3} = \int_0^{\pi}\frac{-\frac{2}{k} - \cos w}{(1 - k\cos w)^3}\,dw.$$

Das letztere Integral reduzieren wir mit:

$$\frac{d}{dw}\frac{\sin w}{1-k\cos w}=\frac{\cos w-k}{(1-k\cos w)^2},$$

woraus:

$$\int_0^\pi \frac{\cos w-k}{(1-k\cos w)^2}\,dw=\int_0^\pi \frac{A(1-k\cos w)+B(-2/k-\cos w)}{(1-k\cos w)^2}\,dw,$$

worin A und B leicht zu bestimmen sind. Dadurch erhält man:

$$\int_0^\pi \frac{-2/k-\cos w}{(1-k\cos w)^2}\,dw=-\frac{A}{C}\int_0^\pi \frac{dw}{1-k\cos w}=-\frac{A}{C}\,\frac{\pi}{\sqrt{1-k^2}}.$$

In dieser Weise gelangen wir zu:

$$\eta_a(T_0)=-\frac{\pi e^2 a^2\omega_0^2}{6c^3}\,\frac{2+k^2}{(1-k^2)^{5/2}}.$$

Die ursprüngliche Energie war $-e^2/2a$, so daß die relative Energieabnahme während einer Periode bekannt ist.

In diesem Verhältnisse berechnen wir $\omega_0=2\pi/T_0$ am leichtesten nach dem Satze, daß in der Kepplerbewegung die Umlaufszeit nur von der halben großen Achse a abhängt und deshalb gleich groß ist, wie in einer Kreisbewegung mit dem Radius a, für welche aber gelten würde:

$$\frac{e^2}{a^2}=m\,a\,\omega_0^2,$$

wo m die Masse des Elektrons ist.

Führen wir noch mittels[1]

$$a=r_0(n+n')^2,\quad [2]$$

$$1-k^2=\frac{n^2}{(n+n')^2}$$

die Quantenzahlen ein, so finden wir:

$$\frac{\eta_a(T_0)}{\text{Energie}}=\frac{\pi}{8}\left(\frac{e}{c\sqrt{m\,r_0}}\right)^2\frac{2n^2+6nn'+3n'^2}{n^5}.$$

Nun würde $n=0$ einem Zusammenstoß auf den Kern entsprechen, weshalb $n>0$ ist und da weiter $\left(\frac{e}{c\sqrt{m\,r_0}}\right)^2$ von der Ordnung 10^{-6} ist, und die ausgestrahlte Energie im Mittel

1) Vgl. A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien. 3. Aufl. S. 289.

2) r_0 ist der erste Bohrsche Radius im Wasserstoffatom.

mit der Zeit proportional sein wird, geht hieraus hervor, daß selbst in einem Zeitraum τ, der viele (z. B. 10^9) Perioden enthält, doch nur ein geringer Teil (10^{-9}) der ursprünglichen Energie emittiert wird, so daß die Vernachlässigung der Gestaltsänderung der Bahn zufolge der Ausstrahlung erlaubt war.

Es versteht sich von selbst, daß Obenstehendes nicht für *sehr* exzentrische Ellipsen gültig bleibt, wenn also $n' > n$.

II. Weiter nahmen wir in § 1 an:

$$\overline{x_s}^2 < \overline{x_s^2} \quad \text{und} \quad \overline{y_s}^2 < \overline{y_s^2}.$$

Benutzen wir für die Größen $\overline{x_s}$ und $\overline{y_s}$ die in §§ 4, 5 und für $\overline{x_s^2}$, $\overline{y_s^2}$ die in § 3 abgeleiteten Formeln. In diesen sind die Koeffizienten F_m und G_m von der Ordnung der großen Achse.[1]) Wir dürfen uns also begnügen mit der globalen Annäherung:

$$F_m \sim G_m \sim r_0 (n + n')^2 .$$

Einfachheitshalber können wir also nehmen:

$$\overline{x_s^2} \sim \overline{y_s^2} \sim \frac{e^2 \tau}{h^2} J_{r_0} (n + n')^4 r_0^2 ,$$

$$\overline{x_s} \sim \overline{y_s} \sim \frac{e^2 \tau}{h^2} J_{r_0} \frac{\partial (n + n')^4}{\partial n} r_0^2 ,$$

so daß im Wesen eigentlich angenommen wurde:

$$J_{r_0} \tau < \frac{h^2}{e^2 n^4 r_0^2} ,$$

oder wegen:

$$h^2 = 4 \pi^2 m e^2 r_0$$

$$J_{r_0} \tau < \frac{m}{a} .$$

Dies läuft aber auf die Voraussetzung hinaus, daß die Störungskräfte in bezug auf die Coulombschen klein sind, was bei der in Frage kommenden Temperatur wohl plausibel scheint.

Die Gleichwertigkeit beider Annahmen geht nämlich daraus hervor, daß bei letzterer

$$\eta_s < \text{Energie},$$

---

1) Die exakten Ausdrücke findet man z. B. in Charlier, Mechanik des Himmels. Sie enthalten neben dem Faktor a noch Besselsche Funktionen von der Exzentrizität.

also

$$\overline{\eta_e^2} < e^4/4a^2$$

bleibt, was in Verbindung mit

$$\overline{\eta_e^2} \sim \frac{e^4}{ma} J_{\nu_0} \tau \ ^1)$$

führt zu:

$$J_{\nu} \tau < \frac{m}{a},$$

also gerade zu der vorstehenden Ungleichheit.

III. Weiter beruht die Betrachtung in § 1 noch auf der Annahme, daß in jedem Augenblick die Störungskraft in der nächsten Nähe des Atoms überall dieselbe war, mit anderen Worten, daß die Wellenlänge des Lichtes λ groß sei in bezug auf den Radius des Atoms.

Nun ist

$$r_0 = 0{,}5 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

und für violettes Licht

$$\lambda = 2 \times 10^{-5} \text{ cm}.$$

Selbst in diesem äußersten Falle bleibt also

$$\lambda > a.$$

Hiermit haben wir schließlich alle in § 1 benutzten Formeln und Annahmen bewiesen bzw. als erlaubt anerkannt und damit also das Plancksche Strahlungsgesetz für den Fall von zwei Freiheitsgraden ohne Einführung neuer Hypothesen abgeleitet.

Utrecht, Institut für theoret. Physik, 22. September 1924.

---

1) Diese Größenordnung ist am leichtesten abzuleiten aus $\eta_e \sim \lambda r_0 \ddot{x}_e$ (in Übereinstimmung mit (2), § 5), was zu quadratieren ist, wonach r_0^2 und $\overline{\ddot{x}_e^2}$ eingesetzt werden können.

(Eingegangen 1. Oktober 1924.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Ludwig Wilhelm Gilbert

geb. 12. August 1769 gest. 7. März 1824

Herausgeber der „Annalen der Physik“ in den Jahren 1799—1824

1924. № 24.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 75.

1. *Über die Elektronenemission der Metalle. I;* von *A. Becker.*

(Im Auszug vorgetragen auf der Naturforscher-Versammlung in Innsbruck am 25. Sept. 1924.)

Für die Ergründung des Mechanismus der Elektronenauslösung aus Metallen ist die Frage nach dem Zusammenhang des Ablaufs des jeweiligen Emissionsprozesses mit der Art seiner Erregung von besonderer Bedeutung. Einerseits wird die Eigenart der Erregungsweise in Verschiedenheiten dieses Ablaufs sich ausprägen können; andererseits werden, soweit die elektrische Konstitution des emittierenden Körpers selbst maßgebenden Einfluß besitzt, innere Beziehungen zwischen den einzelnen Erscheinungsformen der Emission sich geltend machen und tiefere Einblicke in das Wesen des gemeinsamen Grundvorgangs gewähren müssen.

Die experimentelle Erfahrung vermag einen solchen Prozeß in der Hauptsache durch die beobachtbare Geschwindigkeit bzw. Geschwindigkeitsverteilung, durch die Richtungsverteilung und die Gesamtmenge der austretenden Elektronen in ihrer Abhängigkeit von den maßgebenden äußeren Faktoren zu charakterisieren. Aus einem Vergleich dieser Bestimmungsstücke der verschiedenen Prozesse untereinander sind dann die verschiedenen und die gemeinsamen Merkmale zu entnehmen und zu Schlüssen im erwähnten Sinne zu verwerten.

Beachtet man die erhebliche, im einzelnen noch nicht vollständig aufgeklärte Beeinträchtigung der Eindeutigkeit der quantitativen Aussagen der Beobachtung durch fremde Faktoren (wie namentlich die Oberflächenbeschaffenheit oder den Gasgehalt der emittierenden Metalle), so könnte der Versuch eines allgemeinen Einblicks in den Mechanismus der Elektronenauslösung allerdings wenig erfolgversprechend scheinen. Da aber eine solche Beeinflussung auf allen hierhergehörigen Erscheinungsgebieten in ganz analoger Weise beobachtet wird,

und da sie sich, wie es scheint, ausschließlich beim Absolutwert der austretenden Elektronenzahl und kaum bei den Austrittsgeschwindigkeiten, die wir im Nachfolgenden vorwiegend der Betrachtung unterwerfen, bemerkbar macht[1]), so kann diese spezielle Frage der fremden Einflüsse ohne Beeinträchtigung der Sicherheit des folgenden Vergleichsverfahrens als eine Frage für sich ausgeschaltet bleiben.

1. Einen ersten Vergleich habe ich vor einigen Jahren zwischen der *glühelektrischen* und der *lichtelektrischen Wirkung* durchgeführt[2]), zwei Erscheinungsgebieten, die für sich als besonders gut untersucht gelten durften. Dieser Vergleich führte zu dem bemerkenswerten Ergebnis, daß der Emissionsvorgang in bezug auf Absolutwert und Verteilung der Austrittsgeschwindigkeiten und in bezug auf die Temperaturabhängigkeit der austretenden Absolutmenge praktisch in ganz gleicher Weise abläuft, ob ein Metall thermisch oder durch die gleiche Temperaturstrahlung lichtelektrisch erregt wird.

2. Als weitere Erregungsart habe ich kürzlich diejenige durch *α-Strahlen* näher untersucht.[3]) Hier war zunächst tieferes experimentelles Eindringen in dieses Erscheinungsgebiet der sog. *δ*-Strahlung erforderlich, um namentlich die zuvor in der Literatur ungelöst gebliebene Frage der Geschwindigkeitsverteilung zu beantworten. Deren Ermittlung erfolgte auf elektrischem Wege zur ausreichenden Sicherstellung der Ergebnisse sowohl im zentralen, als im homogenen Gegenfeld. Dabei ergab sich, daß die Geschwindigkeitsverteilung in diesem neuen Fall offenbar mit keiner der zuvor betrachteten zusammenfällt, daß sie aber mit großer Annäherung der ausgezeichneten Gesetzmäßigkeit einer Maxwellschen Verteilung der linearen Austrittsgeschwindigkeiten zu entsprechen scheint.

Zur Beurteilung der Genauigkeitsgrenzen dieses Befundes und zu weiterer Betrachtung sei das Gesamtergebnis aller bisher mit verschiedenen Metallen und variierter *α*-Strahlgeschwindigkeit durchgeführten Messungen in Fig. 1 wiedergegeben. Kurve *a*

1) Eine teilweise Erklärung hierfür vgl. A. Becker, Ann. d. Phys. 60. S. 36. 1919.

2) A. Becker, Ann. d. Phys. 60, S. 30. 1919.

3) A. Becker, Ann. d. Phys. 75. S. 217. 1924.

faßt die Messungen im zentralen, Kurve *b* diejenigen im homogenen Feld zusammen. Der Variationsbereich der erhaltenen Ordinatenwerte, die in Relativmaß angegeben sind, ist durch vertikale und horizontale Striche angemerkt. Da weder die Natur oder sonstige Beschaffenheit des Metalls noch die α-Strahlgeschwindigkeit oder die Emissionsrichtung der Elektronen (die vertikalen Striche der Kurve *b* geben den Wertebereich für die in α-Strahlrichtung emittierten Elektronen ϑ

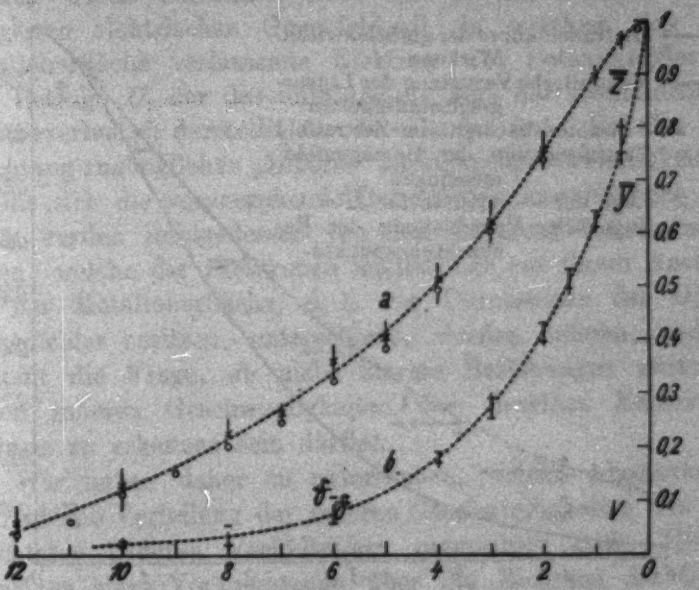


Fig. 1.

an, die horizontalen Striche den Wertebereich für die in *entgegengesetzter* Richtung emittierten Elektronen ϑ) systematische Verschiedenheiten erkennen lassen, ist der allgemeine Kurvenverlauf als durch die Mittelwerte gekennzeichnet zu betrachten. Der sehr befriedigende Anschluß beider Kurven aneinander wird durch die Kreise (○) der Kurve *a* angezeigt, welche durch Transformation der Kurve des homogenen Feldes in diejenige des Zentralfeldes erhalten werden unter der Annahme, daß die Richtungsverteilung der Elektronen durch das Cosinusgesetz gegeben sei.

Zur Erkennung des Verteilungsgesetzes der Austrittsgeschwindigkeiten mögen die Zentralfeldkurven der Fig. 2

dienen. Beide Koordinatenwerte sind hier in relativem Maß angegeben. Die Einheit auf der Ordinate ist die gesamte emittierte Elektronenmenge; die Einheit der auf der Abszisse verzeichneten Voltgeschwindigkeiten ist die jeweils wahrscheinlichste Geschwindigkeit der betreffenden Emission. Die ausgezogene Kurve ist die Richardsonsche Zentralfeldkurve der glühelektrischen Wirkung. Die gestrichelte Kurve stellt den Fall Maxwellscher Verteilung der linearen Austrittsgeschwin-

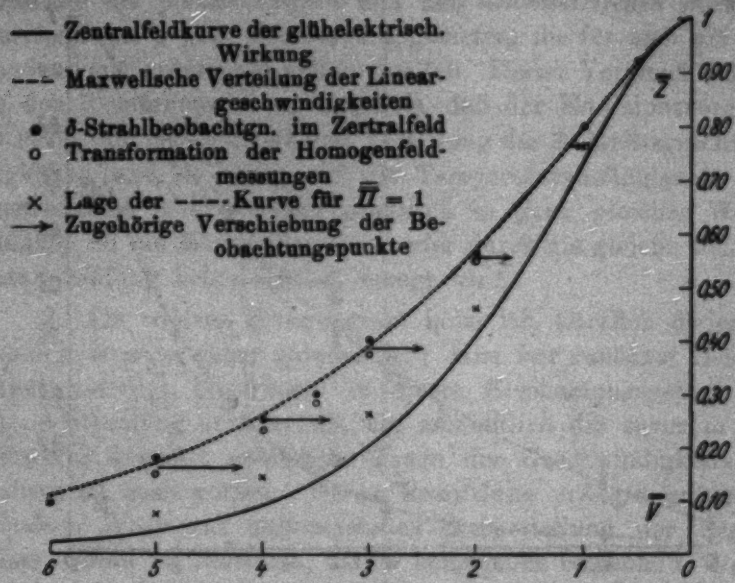


Fig. 2.

digkeiten dar, während die Punkte (•) und Kreise (○) die ϑ-Strahlbeobachtungen wiedergeben, falls als wahrscheinlichste Austrittsgeschwindigkeit derjenige Wert (1,70 Volt)[1]) gewählt wird, für welchen die beobachtete Ordinate mit der zur Abszisse 1 gehörigen Ordinate der gestrichelten Kurve zusammenfällt. Man erkennt, daß in diesem Fall die gesamte Beobachtung mit großer Annäherung durch die gestrichelte Kurve wiedergegeben wird und daß jedenfalls weit erheblichere, die Beobachtungsfehler offenbar wesentlich übersteigende Abweichungen von der Kurve des Glüheffekts vorhanden sind.

1) Vgl. A. Becker, Ann. d. Phys. 75. S. 270. 1924.

Es scheint danach, daß — entgegen der Erwartung — innere Beziehungen zwischen der δ-Strahlung und den zuvor studierten Emissionsprozessen sich nicht zu erkennen geben.

3. Demgegenüber müssen wir auf einen bisher noch nicht in Betracht gezogenen Umstand eingehen. Es ist nicht zu bezweifeln, daß der Elektronenaustritt aus Metallen ganz allgemein mit einer *Austrittsarbeit* und daher mit einem Energieverlust verbunden ist. Wir veranschaulichen uns diese Arbeitsleistung durch Annahme eines der Metalloberfläche übergelagerten elektrischen Gegenfeldes[1]), in welchem das die Metalloberfläche verlassende Elektron eine Potentialdifferenz vom Betrage Π, der das unmittelbare Maß des stattfindenden Energieverlusts[2]) darstellt, zu durchlaufen hat. Die der Beobachtung zugänglichen „äußeren" Elektronengeschwindigkeiten, auf die sich die vorausgehende Betrachtung ausschließlich bezieht, werden infolgedessen von den „inneren" Geschwindigkeiten, welche die Elektronen unmittelbar vor ihrem Austritt aus der Metalloberfläche, d. h. vor Durchsetzen des Oberflächenfeldes besitzen, unterschieden werden müssen, und es entsteht die Frage, ob nicht klarere Beziehungen zwischen diesen inneren Geschwindigkeiten der einzelnen Emissionsprozesse zu erkennen sein dürften.

Wir haben daher zu untersuchen, welche Absolutwerte bzw. welche Verteilung der inneren Geschwindigkeiten den beobachteten äußeren Verhältnissen zuzuordnen sind. Hierzu bedarf es einer Voraussetzung über die Richtung des Oberflächenfeldes. Da von den beiden einfachsten Möglichkeiten, daß die Feldrichtung mit der inneren Bahnrichtung des Elektrons zusammenfällt oder normal zur emittierenden Fläche ist, die erstere, wie bekannt, mit der Beobachtung nicht verträglich erscheint, nehmen wir im Anschluß an frühere Überlegungen[3]) den zweiten Fall eines flächennormalen Oberflächenfeldes[4]) an.

---

1) Vgl. P. Lenard, Ann. d. Phys. 8. S. 149. 1902; A. Becker, Ann. d. Phys. 58. S. 400. 1919.

2) Bezogen auf die Einheit der elektrischen Ladung.

3) A. Becker, Ann. d. Phys. 58. S. 449 u. f. 1919.

4) Ein solches darf vielleicht einfach als Konsequenz der dichten Aneinanderlagerung ursprünglich in die Bahnrichtung der Elektronen fallender Einzelfelder angesehen werden.

4. Für die *Richardsonsche Auffassung vom Mechanismus der Glühelektronenemission* ist es, wie ich früher hervorgehoben habe[1]), charakteristisch, daß das Vorhandensein und die Größe einer Austrittsarbeit im Falle unserer letzten Annahme experimentell nur aus dem Absolutwert der emittierten Elektronenzahl und seinem Gang mit der Temperatur ermittelt werden kann, und daß sowohl der Absolutwert, wie auch die Verteilung der Austrittsgeschwindigkeiten vom Vorhandensein einer flächennormalen Oberflächenkraft völlig unabhängig bleiben. Eine Unterscheidung zwischen inneren und äußeren Geschwindigkeiten kommt hier also nicht in Betracht, und die für die beobachtbare äußere Verteilung maßgebenden Beziehungen beschreiben somit auch gleichzeitig die inneren Verhältnisse. In früherer Bezeichnungsweise gilt:

a) für die Ordinaten der Verteilungskurve der Voltgeschwindigkeiten

$$\overline{P(\overline{V})} = \overline{V} \cdot e^{-(\overline{V}-1)},$$

wenn, was durch den Überstrich von $P(\overline{V})$ angedeutet sei, der zur wahrscheinlichsten Geschwindigkeit gehörige Ordinatenwert die Einheit und

$$\overline{V} = \frac{V}{V_{wi}}$$

ist, d. h. alle Voltgeschwindigkeiten auf deren wahrscheinlichsten Wert als Einheit bezogen werden; außerdem ist

$$V_{wi} = V_{wa} = V_w$$

gesetzt.

b) für die Zentralfeldkurve

$$\bar{z} = (\overline{V}+1) \cdot e^{-\overline{V}},$$

wenn $\bar{z}$ mit der maximalen Menge (für $\overline{V} = 0$) als Einheit gemessen wird.

c) für die Gesamtmenge der von der Flächeneinheit in der Zeiteinheit emittierten Elektronen

$$n = \frac{N}{\sqrt{2\pi}} \cdot \sqrt{\frac{e}{m} \cdot V_w} \cdot e^{-\frac{\Pi}{V_w}} = \frac{N}{\sqrt{2\pi}} \sqrt{\frac{e}{m} V_w^1} \cdot \sqrt{\Theta} \cdot e^{-\frac{\Pi}{V_w^1 \cdot \Theta}},$$

1) A. Becker, Ann. d. Phys. 60. S. 36. 1919.

wo N die Gesamtzahl der als frei angenommenen Elektronen der Volumeneinheit des Metallinneren und V_w^1 die wahrscheinlichste Voltgeschwindigkeit bei der absoluten Temperatur $\Theta = 1$ ist.

5. Wir wenden uns jetzt der *δ-Strahlung* zu und fragen: Welcher Gesetzmäßigkeit folgen hier die inneren Geschwindigkeiten, wenn die äußeren Lineargeschwindigkeiten nach dem Maxwellschen Gesetz verteilt sind, wie es in guter Annäherung nach der Beobachtung der Fall zu sein scheint?

Bei Annahme der Ausstrahlung nach dem Cosinusgesetz, die durch die Beobachtungen, wie bereits erwähnt, gestützt wird, und wie sie auch beim Glüheffekt vorliegt, gilt für die gesuchte Umformung, wie ich früher gezeigt habe[1],

$$P(V_i) \cdot dV_i = \frac{V_i}{V_a} \cdot P(V_a) \cdot dV_a,$$

worin unserer Voraussetzung gemäß zu setzen ist

$$P(V_a) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot \frac{1}{V_{wa}} \cdot \sqrt{\overline{V}_a} \cdot e^{-\frac{1}{2}\overline{V}_a},$$

wenn zur Abkürzung wie früher

$$\frac{V_a}{V_{wa}} = \overline{V}_a$$

gesetzt wird.

Die Ausrechnung liefert für die Ordinaten der Verteilungskurve der inneren Geschwindigkeiten im bereits eingeführten Relativmaß

$$\overline{P(\overline{V}_i)} = \overline{V}_i \cdot \sqrt{\frac{1-\overline{\Pi}}{\overline{V}_i - \overline{\Pi}}} \cdot e^{-\frac{1}{2}\frac{1-2\overline{\Pi}}{1-\overline{\Pi}} \cdot (\overline{V}_i - 1)},$$

worin

$$\overline{\Pi} = \frac{\Pi}{V_{wi}} \quad \text{und} \quad V_{wi} = V_{wa} \cdot \frac{1-2\overline{\Pi}}{1-\overline{\Pi}}$$

ist.

Wir gelangen damit zu einem Resultat, welches schon deshalb kaum als Ausdruck der Wirklichkeit gelten kann, weil sich danach die inneren Geschwindigkeiten nach der Größe der Austrittsarbeit richten müssen. Die tatsächliche Unmöglichkeit einer solchen inneren Verteilung zeigt sich besonders deutlich darin, daß für gewisse $\overline{\Pi}$- und $\overline{V}$-Werte über-

1) A. Becker, Ann. d. Phys. 58. Gleichung 42b. 1919.

haupt keine reellen Werte unseres Ausdrucks vorhanden sind, und daß dieser in anderen Fällen ins Unendliche wachsen kann.

Daraus ist zu schließen, daß entweder die von uns benutzte einfache Annahme über das Oberflächenfeld[1]), die sich in anderen Fällen bewährt hat, nicht zutreffend ist, oder daß die angenommene gesetzmäßige Verteilung der äußeren Geschwindigkeiten eben nur eine Annäherung darstellt und keine strenge Gültigkeit haben kann. Diesem letzteren Schluß wird man sich jedenfalls nicht entziehen können, solange man überhaupt an der Existenz einer Austrittsarbeit festhält. Denn dann muß die letztere Einfluß auf die *äußeren* Geschwindigkeiten gewinnen[2]), während ein von Π unabhängiges Gesetz nur für die innere Verteilung gelten kann und muß.

6. Wir kehren nach diesen Erwägungen die anfängliche Fragestellung um und fragen jetzt: Welche äußere Geschwindigkeitsverteilung entspricht einer Maxwellschen Verteilung der inneren Lineargeschwindigkeiten? Wir nehmen also an, daß die von Π unabhängige Maxwellsche Verteilung streng für die inneren Geschwindigkeiten gelte und untersuchen, wie weit die zugehörige äußere Verteilung mit der Beobachtung noch vereinbar erscheint.

a) Es seien zur Ermöglichung eines unmittelbaren Vergleichs zunächst die den Zentralfeldbeobachtungen, welche die *integrale Verteilung* liefern, entsprechenden Beziehungen entwickelt. Für die inneren Geschwindigkeiten entspricht unserer neuen Annahme der früher[3]) hergeleitete Ansatz

$$\bar{z}_i = 1 + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \sqrt{\frac{\bar{V}_i}{2}} \cdot e^{-\frac{\bar{V}_i}{2}} - \Phi\left(\sqrt{\frac{\bar{V}_i}{2}}\right),$$

wo Φ das Gausssche Fehlerintegral für das betreffende Argument bezeichnet. Daraus wird mit Hilfe der Beziehung[4])

---

1) Wir setzen, soweit wir Π, wie üblich, als Konstante betrachten, naturgemäß so geringe Elektronenkonzentration voraus, daß wir von einer Beeinflussung des Elektronenaustritts durch Raumladungswirkung absehen können.

2) Falls derselbe nicht etwa, wie im betrachteten Fall der Richardsonschen Gesetzmäßigkeit, verdeckt wird.

3) A. Becker, Ann. d. Phys. 58. Gleichung 28. 1919.

4) Am vorgenannten Ort Gleichung 42a.

$$z_a = z_i - \Pi \cdot \int_{V_i}^{\infty} \frac{P(V_i)}{V_i} \cdot dV_i$$

die Gleichung der integralen äußeren Verteilung im bereits benutzten Relativmaß

$$\bar{z}_a = \frac{\frac{1-2\bar{\Pi}^2}{1+\bar{\Pi}} \cdot \{1 - \Phi\sqrt{a(\bar{V}_a+\bar{\Pi})}\} + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \sqrt{a(\bar{V}_a+\bar{\Pi})} \cdot e^{-a(\bar{V}_a+\bar{\Pi})}}{\frac{1-2\bar{\Pi}^2}{1+\bar{\Pi}}\{1 - \Phi(\sqrt{a \cdot \bar{\Pi}})\} + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \sqrt{a \cdot \bar{\Pi}} \cdot e^{-a\bar{\Pi}}},$$

worin zur Abkürzung

$$\frac{1 + 2\bar{\Pi}}{2(1+\bar{\Pi})} = a$$

gesetzt ist und alle zweifach überstrichenen Größen mit V_{ww} als Einheit gemessen werden.

Man erkennt sofort, daß dieser Ausdruck für $\bar{\Pi} = 0$, wie erforderlich, in den obigen Wert von $\bar{z}_i$ übergeht. Da seine wenig einfache Form aber weitergehende, allgemeinere Schlußfolgerungen insbesondere auf den Einfluß wachsender $\bar{\Pi}$-Werte auf den z_a-Verlauf erheblich erschwert, seien in beistehender Tabelle einige Ergebnisse der numerischen Ausrechnung mitgeteilt.[1])

$\bar{\Pi}$	0	1	2	3	Beim Glüheffekt
$\bar{V}_a$	$\bar{z}_a$				
0	1	1	1	1	1
1	0,801	0,761	0,747	0,744	0,736
2	0,572	0,460	0,432	0,426	0,406
3	0,391	0,258	0,229	0,218	0,199

Die Ausrechnung zeigt, daß der Wert von $\bar{z}_a$ für jedes festgehaltene $\bar{V}_a$ mit wachsendem $\bar{\Pi}$ zuerst schneller und dann langsamer abnimmt und schließlich einem kleinsten Grenzwert zuzustreben scheint. Zur Veranschaulichung und zum Vergleich mit der Beobachtung werde der $\bar{z}_a$-Verlauf für

1) Die 3. Dezimale der angegebenen Werte ist vielleicht bei den höheren Werten von Π und V_a infolge der dort nicht mehr voll ausreichenden Ausführlichkeit der für das Fehlerintegral benutzten Tabelle nicht ganz sicher.

$\overline{\overline{\pi}} = 1$ in Fig. 2 durch Kreuze (×) markiert. Der Vergleich mit der Lage der gestrichelten Kurve (für welche $\overline{\overline{\Pi}} = 0$ ist) zeigt die relativ erhebliche Verschiebung, welche der Übergang von $\overline{\overline{\Pi}} = 0$ in $\overline{\overline{\Pi}} = 1$ hervorruft.

Bei Heranziehung der Beobachtung ist nun zu berücksichtigen, daß die zu den beobachteten Ordinatenwerten gehörigen Abszissenwerte, da wir Relativmaße eingeführt haben, zunächst jeweils so zu reduzieren sind, daß die beobachtete Ordinate mit der theoretischen bei $\overline{\overline{V}} = 1$ zusammenfällt. Die in Fig. 2 eingezeichneten horizontalen Pfeile geben diese Verschiebungen des Mittelwerts aus den Zentral- und Homogenfeldmessungen, wie sie zur Ermöglichung des Vergleichs mit der theoretischen Kurve für $\overline{\overline{\Pi}} = 1$ erforderlich sind. Man erkennt, daß es im Hinblick auf die Genauigkeitsgrenzen der Beobachtung noch wohl möglich erscheint, die Lage der Kreuze und Pfeilspitzen durch eine gemeinsame Kurve zu approximieren und damit zu zeigen, daß die Beobachtungen der Annahme Maxwellscher Verteilung der inneren Geschwindigkeiten und einer relativen Austrittsarbeit von der Größenordnung 1 nicht widersprechen.

Bei der nicht geringen Zahl von Korrektionen, welche, wie früher gezeigt[1]), erforderlich sind, um aus den unmittelbaren Versuchsdaten die gesuchte Geschwindigkeitsverteilung herzuleiten, kann die empirische Verteilungskurve leider nicht diejenige Genauigkeit beanspruchen, welche nötig wäre, um aus ihr den zugehörigen $\overline{\overline{\Pi}}$-Wert exakt herzuleiten. Da namentlich größere $\overline{\overline{\Pi}}$-Werte über 1 den Kurvenverlauf kaum mehr merklich beeinflussen, so ist es auch verständlich, weshalb die Beobachtung keinen spezifischen Einfluß der Natur des emittierenden Metalls, die sich in verschiedenen Π-Werten geltend machen könnte, deutlich hervortreten läßt.

Wenn wir jetzt nach der *Grenzkurve* fragen, welcher sich der $\overline{\overline{z}}_a$-Verlauf mit wachsendem $\overline{\overline{\Pi}}$ annähert, so läßt sich aus der mitgeteilten Tabelle ein deutliches Anzeichen dafür entnehmen, daß die $\overline{\overline{z}}_a$-Werte unseres neuen Verteilungsgesetzes in diejenigen überzugehen scheinen, welche nach Hrn. Richardsons Formel (4b) für den Glüheffekt gefordert werden.

1) A. Becker, Ann. d. Phys. 75. S. 217. 1924.

b) Um diese Beziehung weiter zu prüfen, wenden wir uns der Betrachtung der *differentialen Verteilung* der Geschwindigkeiten zu, die tiefere und allgemeinere Einblicke gewähren wird.

Aus

$$\overline{P(\bar{V}_i)} = \sqrt{\bar{V}_i} \cdot e^{-\frac{1}{2}(\bar{V}_i - 1)}$$

findet man mit Hilfe der bereits benutzten Gleichung 42b einer früheren Arbeit sofort für die relative äußere Verteilung

$$\overline{P(\bar{V}_a)} = \bar{V}_a \cdot \sqrt{\frac{1+\bar{\Pi}}{\bar{V}_a + \bar{\Pi}}} \cdot e^{-\frac{1}{2}\frac{1+2\bar{\Pi}}{1+\bar{\Pi}}(\bar{V}_a - 1)};$$

für das Verhältnis der äußeren zur inneren wahrscheinlichsten Geschwindigkeit gilt ferner

$$\frac{V_{wa}}{V_{wi}} = \frac{1+2\bar{\Pi}}{1+\bar{\Pi}}.$$

Der Gang dieser äußeren Verteilung mit wachsenden $\bar{\Pi}$-Werten möge zunächst durch Fig. 3 veranschaulicht werden.

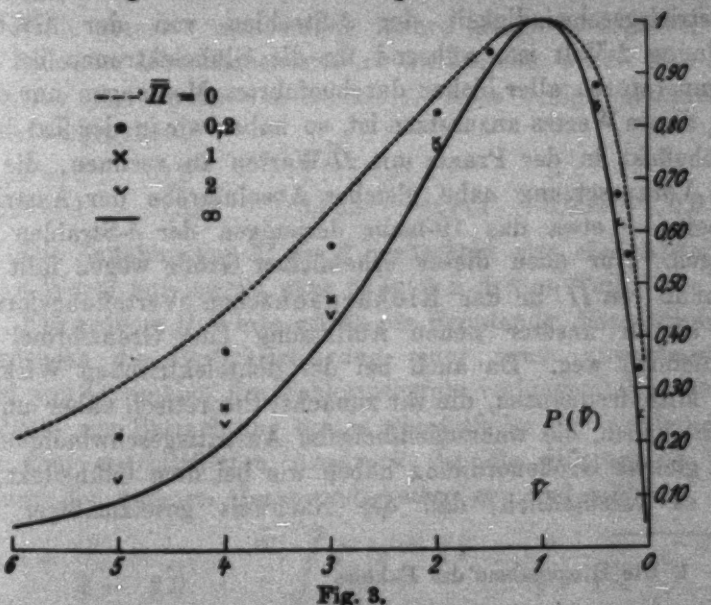


Fig. 3.

Für $\bar{\Pi} = 0$ haben wir die gestrichelte Kurve, welche die innere Verteilung darstellt und der obigen Gleichung für $\bar{V}_i$ ent-

spricht, in welche der neue Ausdruck für $\overline{V}_a$ in diesem Fall übergeht. Wachsende $\overline{\Pi}$-Werte verursachen zuerst eine erhebliche, dann nur noch wenig zunehmende Senkung der Kurve zu beiden Seiten ihres Maximums. Die ausgezogene Kurve stellt die *Grenzkurve* dar, welche bei großem $\overline{\Pi}$-Wert erreicht wird. Ihre Gleichung ergibt sich[1]) zu

$$\overline{P(\overline{V}_a)}_\infty = \overline{V}_a \cdot e^{-(\overline{V}_a - 1)},$$

d. i. aber die entsprechende Richardsonsche Gleichung (4a) der glühelektrischen Wirkung.

7. Wir haben auf diesem Wege also einen unzweifelhaften Anschluß der beiden verschiedenen Emissionsprozesse aneinander gewonnen, der anfänglich nach dem unmittelbaren Ergebnis der Beobachtung nicht erreichbar zu sein schien. *Die Geschwindigkeitsverteilung der beobachtbaren Elektronenemission beider Prozesse zeigt sich vom gleichen Gesetz beherrscht, und das allein unterscheidende Merkmal ist die Größe der relativen Austrittsarbeit.* Beachten wir, daß die wahrscheinlichste Austrittsgeschwindigkeit der δ-Strahlen von der Größenordnung 2 Volt ist, während für die Glühelektronen bei den Temperaturen aller bisher durchgeführten Messungen nur etwa $^1/_{10}$ dieses Wertes anzusetzen ist, so haben wir in der Tat beim Glüheffekt in der Praxis mit $\overline{\Pi}$-Werten zu rechnen, die — bei Voraussetzung nahe gleicher Absolutgröße der Austrittsarbeit — etwa das 10-fache derjenigen der δ-Strahlen betragen. Nur eben dieser erheblichen Größe wegen fällt der Einfluß von $\overline{\Pi}$ in der Richardsonschen Verteilungsformel, da sie in unserer neuen Auffassung eine Grenzformel ist, schließlich weg. Da auch bei der lichtelektrischen Wirkung der Mittelfrequenzen, die wir zunächst theoretisch näher untersucht haben, die wahrscheinlichsten Austrittsgeschwindigkeiten die gleiche Größenordnung haben wie bei dem Glüheffekt, so ist es verständlich, daß der Nachweis gesetzmäßiger Be-

1) Die Hinzunahme des Faktors

$$\left(1 - \frac{\overline{V}_a}{2\overline{\Pi}}\right)$$

wird durch das Vorhandensein der e-Funktion entbehrlich.

ziehungen zwischen diesen beiden Erscheinungen schon früher verhältnismäßig leicht gelungen ist.

Zusammengefaßt ergibt sich, daß die beobachtbare Elektronenemission eines Metalls in allen 3 bisher betrachteten Fällen, beim Glüheffekt, der lichtelektrischen Wirkung bei Erregung mit unzerlegtem Licht und bei der δ-Strahlung, so verläuft, wie es einer Maxwellschen Verteilung der inneren Lineargeschwindigkeiten und der Überwindung einer normalen Oberflächenkraft entspricht.

8. Zu weiterer Untersuchung dieses Zusammenhangs sei noch die austretende Gesamtmenge und die wahrscheinlichste Geschwindigkeit der Elektronen näher betrachtet.

Für beliebigem $\bar{\Pi}$-Wert ist allgemein

$$n = N\left[\frac{1-2\bar{\Pi}}{1+\bar{\Pi}}\cdot\left\{1-\Phi\left(\sqrt{\bar{\Pi}\frac{1+2\bar{\Pi}}{2(1+\bar{\Pi})}}\right)\right\} + \frac{2}{\sqrt{\pi}}\sqrt{\bar{\Pi}\frac{1+2\bar{\Pi}}{2(1+\bar{\Pi})}}\cdot e^{-\bar{\Pi}\frac{1+2\bar{\Pi}}{2(1+\bar{\Pi})}}\right],$$

wo N die gesamte austretende innere Menge bezeichnet, die bei fehlender Oberflächenkraft zu beobachten wäre. Zur Beurteilung des Gangs von n mit $\bar{\Pi}$ seien einige numerische Daten angegeben:

$\bar{\Pi}=$	0	0,2	1	2	3	4
$n/N=$	1	0,825	0,351	0,117	0,039	0,013

Die Zunahme von $\bar{\Pi}$ um 1 verursacht also eine Abnahme des n-Werts auf jeweils sehr nahe den dritten Teil.

Für größere $\bar{\Pi}$-Werte würde die Benutzung dieses strengen Ausdrucks die Berücksichtigung einer rasch anwachsenden Zahl von Dezimalen des Fehlerintegrals verlangen. Wir gehen deshalb zur Betrachtung dieses Spezialfalles der größeren $\bar{\Pi}$ von dem spezialisierten Ausdruck für die differentiale Verteilung der äußeren Geschwindigkeiten aus und bilden

$$n = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\cdot\frac{1}{\sqrt{\bar{\Pi}}}\cdot e^{-\bar{\Pi}}\cdot\int_0^\infty \bar{V}_a\cdot e^{-\bar{V}_a}\cdot d\bar{V}_a = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\frac{1}{\sqrt{\bar{\Pi}}}\cdot e^{-\bar{\Pi}}.$$

Wir erhalten damit für diesen Fall einen erheblich vereinfachten Ausdruck. Man erkennt leicht, daß er im Gebiet

der kleinen $\overline{\overline{\Pi}}$ eine etwas größere Steilheit des n-$\overline{\overline{\Pi}}$-Verlaufs liefern würde als die strenge Formel, daß aber verhältnismäßig rasch eine gute Annäherung an die Aussagen der letzteren erreicht wird[1]), so daß es praktisch unbedenklich ist, sich für die Darstellung des relativen n-Verlaufs schon von etwa $\overline{\overline{\Pi}} = 5$ ab der einfacheren Formel als eines genügend zutreffenden Ausdrucks der Wirklichkeit zu bedienen.

Damit haben wir aber gleichzeitig von einer neuen Seite Anschluß an die glühelektrische Wirkung gewonnen, da unsere vereinfachte Formel formal mit der bekannten Richardsonschen Formel (4c) für die Gesamtemission übereinstimmt, was noch anschaulicher wird, wenn wir mit Berücksichtigung der Bedeutung von $\overline{\overline{\Pi}}$ explizite die wahrscheinlichste Geschwindigkeit einführen. Es wird dann

$$n = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\sqrt{\Pi}} \cdot \sqrt{V_w} \cdot e^{-\frac{\Pi}{V_w}}.$$

Da die jetzt als Konstante eintretende Größe Π als absolutes Maß der Austrittsarbeit mit der in Hrn. Richardsons Formel auftretenden identisch ist, so bedarf es für den quantitativen Vergleich der beiden Ausdrücke nur noch des näheren Vergleichs der maßgebenden wahrscheinlichsten Geschwindigkeiten.

Bezeichnet v_w die wahrscheinlichste innere Lineargeschwindigkeit der Elektronen, so gilt für die wahrscheinlichste Voltgeschwindigkeit der Richardsonschen Formeln, wie schon früher[2]) hervorgehoben,

$$V_w = \frac{v_w^2}{2\,e/m}.$$

Demgegenüber ist die wahrscheinlichste innere Voltgeschwindigkeit unserer neuen Beziehungen

$$V_{wi} = \frac{v_w^2}{4\,e/m} = \frac{1}{2} V_w.$$

---

1) Die numerische Ausrechnung, die naturgemäß für die kleineren $\overline{\overline{\Pi}}$ keine zutreffenden Werte liefert, ergibt beispielsweise:

$\overline{\overline{\Pi}} =$	2	3	4	5
$n \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{2} =$	0,0957	0,0287	0,0092	0,0030

2) A. Becker, Ann. d. Phys. 60. S. 33. 1919.

Da nun die zugehörige wahrscheinlichste äußere Voltgeschwindigkeit im hier behandelten Falle großen $\overline{\Pi}$-Werts

$$V_{ea} = 2 \cdot V_{ei}$$

wird[1]), so zeigt sich also dieses V_{ea} mit V_e identisch. Unsere neue Beziehung für n stimmt also numerisch, bis auf einen zunächst belanglosen Zahlenfaktor[2]), mit Hrn. Richardsons Formel überein, und sie gibt auch genau den gleichen Temperaturgang, wenn wir unsere inneren Austrittsgeschwindigkeiten im Falle des Glüheffekts als gastheoretische annehmen.

9. Wenn es damit gelungen ist, alle bisher durch die Erfahrung sichergestellten wesentlichen quantitativen Gesetzmäßigkeiten der Glühelektronenemission als Spezialfälle eines umfassenderen Gesetzes zu beschreiben, und wenn diese neue Beschreibung nicht lediglich formaler Natur sondern, wie wir annehmen wollen, der Ausdruck des Vorhandenseins eines den zusammengefaßten Emissionsprozessen gemeinsamen Grundvorgangs ist[3]), so entsteht jetzt die Frage nach dem *Mechanismus* des letzteren. Da die Annahme dauernd freier Elektronen im Metallinneren, mit welcher Hr. Richardson so erfolgreich die Glühelektronenemission beschreiben konnte, mit der nachgewiesenen Maxwellschen Verteilung der inneren linearen Austrittsgeschwindigkeiten kaum vereinbar zu sein scheint, so wird man in den emittierten Elektronen in allen Fällen ursprünglich gebundene sehen müssen[4]), die, durch Energieaufnahme ihres Emissionszentrums in Freiheit gesetzt, die Metalloberfläche nach Maßgabe ihrer Bewegungsrichtung, ihrer etwaigen Absorption und der Größe der Oberflächenkraft verlassen werden.

---

1) Vgl. 6b.

2) Bezüglich dieses Faktors vgl. die folgenden Abschnitte 10 u. 11.

3) Da die Richardsonschen Beziehungen dann nur als Annäherungen gelten können, wird man bei starker Veränderung der bisher eingehaltenen Versuchsbedingungen Abweichungen derselben von der Erfahrung erwarten müssen.

4) Zumal auch der Versuch einer Deutung der anderen Emissionsprozesse durch ursprünglich freie Elektronen ganz besonderen Schwierigkeiten begegnen würde; vgl. auch P. Lenard, Quantitatives über Kathodenstrahlen. S. 189. 1918.

10. Für die *glühelektrische Wirkung* bedeutet diese veränderte Auffassung nur die Notwendigkeit, in dem in die Richardsonsche Mengenformel eintretenden Mengenfaktor nicht mehr die Anzahl freier Elektronen pro Volumeneinheit sondern die Anzahl befreiter und die Metalloberfläche erreichender Elektronen zu sehen. Ist die rein thermische Elektronenbefreiung in Metallen nach Hrn. Lenards Annahme Folge der Nähewirkung der Atome, und kommt Elektronenabsorption im Metallinneren in Frage, so wird dieser Faktor als eine gewisse, bis jetzt nicht näher bekannte Variable anzunehmen sein, deren experimenteller Ermittlung die von uns bereits erwähnte starke Beeinflussung der austretenden Absolutmenge durch fremde Faktoren leider große Schwierigkeiten entgegengesetzt.

11. Im Falle der *δ-Strahlung* ist die Elektronenbefreiung auf die Energieaufnahme des Emissionszentrums von dem erregenden α-Teilchen zurückzuführen. Der vorbesprochene Mengenfaktor wird also hier dem jeweiligen Energieverlust an das Emissionszentrum und damit auch dem gesamten Energieverlust des α-Teilchens auf der Wegeinheit, dem der erstere offenbar, nach dem Erfolg der entsprechenden Deutung der in Gasen beobachtbaren Geigerschen Kurve zu urteilen[1], parallel geht, proportional zu setzen sein. In unserer in Abschnitt 8 gegebenen allgemeinen Mengenformel wird also

$$N = J \cdot \frac{k}{v},$$

wo v die Geschwindigkeit und J die Intensität der α-Strahlen an der emittierenden Fläche, auf die wir die austretende Elektronenzahl beziehen, angibt.

a) Was nun zunächst die *Abhängigkeit der austretenden Elektronenzahl von der α-Stahlgeschwindigkeit* betrifft, für welche wir früher[2] einen dem an Gasen beobachteten und durch die Geigersche Kurve bekannten ganz analogen Gang[3] gefunden haben, so ist beim Vergleich dieser Erfahrung mit unserer

1) H. Geiger, Proc. Roy. Soc. A. 83. S. 505. 1910.

2) A. Becker, Ann. d. Phys. 75. S. 227. 1924.

3) Vgl. auch den entsprechenden Gang bei Kathodenstrahldurchquerung von Gasen (C. Ramsauer, Jahrb. d. Radioakt. u. Elektr. 9. S. 515. 1912).

Formel zu berücksichtigen, daß die neben dem konstant angenommenen Π einzige maßgebende Größe V_{∞} sich innerhalb des bei den Geschwindigkeitsmessungen aus Rücksicht auf ausreichende Intensität beschränkten Variationsbereichs der Geschwindigkeit und innerhalb der Genauigkeitsgrenzen der Beobachtung als konstant erwiesen hat. Der ganze Ausdruck in der eckigen Klammer unserer Formel bleibt also in diesem Bereich konstant, und wir erhalten durch die getroffene Festsetzung des obigen Faktors N — die lediglich der naheliegenden Auffassung entspricht, daß für die an der Oberfläche in Freiheit befindliche Elektronenzahl der differentiale Energieverlust der α-Teilchen maßgebend sein müsse — ohne weiteres Anschluß unserer Gleichung an die Erfahrung, soweit sie ein Anwachsen der austretenden Elektronenzahl mit abnehmender α-Strahlgeschwindigkeit anzeigt. Für den beobachteten Abfall der Mengenkurve im Bereich kleinster Geschwindigkeiten werden wir aber den Ausdruck in der eckigen Klammer verantwortlich machen müssen, wenn er überhaupt für die Emission maßgebend werden soll. Eine Beschreibung des Abfalls durch ihn wird in der Tat möglich, wenn wir in Anlehnung an die bei Kanalstrahlen kleinerer Geschwindigkeit beobachtete Tatsache der Abnahme der Elektronenaustrittsgeschwindigkeiten mit sinkender Kanalstrahlgeschwindigkeit[1]) annehmen, daß auch im Falle der α-Strahlen schließlich V_{∞} abnehmen wird. Ohne Kenntnis des Gesetzes dieser Abnahme kann ein quantitativer Vergleich zwischen der Beobachtung und der Theorie vorerst leider nicht durchgeführt werden.[2])

---

1) H. Baerwald, Ann. d. Phys. 41. S. 643. 1913; 60. S. 1. 1919.

2) Bei dem nahe exponentiellen Gang des n mit Π ist im Sinne der Beobachtung sehr rascher Abfall des n zu erwarten. Wenn es Hrn. J. Hahn, Zeitschr. f. Phys. 14. S. 355. 1923 rein empirisch gelungen ist, die von ihm bei Kanalstrahlen beobachtete Elektronenausbeute als Funktion der Kanalstrahlgeschwindigkeit durch einen aus der Richardsonschen Mengenformel dadurch hergeleiteten Ausdruck darzustellen, daß er die absolute Temperatur durch die Teilchenenergie ersetzt, so entspricht dies ganz den Aussagen unserer neuen Theorie, falls man im betreffenden Variationsbereich die Größe V_{∞} der Teilchenenergie proportional setzt.

Ein solcher Zusammenhang wird aber auch durch die Erscheinungen des Glüheffekts selbst in noch verfeinerter Form nahegelegt. Erfolgt

Jedenfalls erkennt man aber bereits eine qualitative Übereinstimmung insofern, als unsere Formel mit ihren beiden wesentlichen Faktoren eine Überlagerung einer mit abnehmendem v ansteigenden und einer abfallenden Kurve zum Ausdruck bringt.

b) Über die *Materialabhängigkeit der austretenden Elektronenmenge* läßt sich bis jetzt ebenso wie auf den verwandten Erscheinungsgebieten weder auf Grund der Theorie noch auf Grund der Erfahrung etwas Sicheres aussagen. Da eine Materialabhängigkeit der Größe V_{ea} offenbar nicht merklich in Betracht kommt, so müßte man nach unserer Auffassung einen merklichen Einfluß der Größe Π erwarten, der aber durch die Mitwirkung des zunächst völlig unbekannten Proportionalitätsfaktors k, welcher die innere Elektronenausbeute in den einzelnen Stoffen ausdrückt, überdeckt werden kann. Nach der bisherigen Erfahrung werden sehr auffallende Mengenverschiedenheiten bei den gewöhnlichen Metallen nicht angezeigt, wenn sie auch nicht vollständig unbeobachtet geblieben sind. So zeigten sich bei meinen Versuchen die

---

die Befreiung der Glühelektronen aus ihrem Atomverband im Metallinneren, wie wir es annehmen, durch die gegenseitigen Atomzusammenstöße, so können wir das stoßende Atom gewissermaßen als Kanalstrahlteilchen und damit die Elektronenbefreiung als einen nur durch die Herkunft der erregenden Teilchen ausgezeichneten Spezialfall der Erregung durch relativ langsame Korpuskularstrahlen ansehen. Da nun beim Zusammenstoß gleichartiger Atome im Durchschnitt die halbe kinetische Energie derselben ausgetauscht wird, so dürfen wir erwarten, daß beim Glüheffekt die wahrscheinlichste innere Voltgeschwindigkeit V_{ei} der befreiten Elektronen gleich wird der halben wahrscheinlichsten gaskinetischen Energie, falls die ganze vom emittierenden Atom beim Stoß gewonnene Energie vom austretenden Elektron übernommen wird. (Vgl. P. Lenard, Ann. d. Phys. 40. S. 393 u. f. 1913; 41. S. 77 u. f. 1913.) Da aber, wie wir gezeigt haben (Abschnitt 8), beim Glüheffekt $V_{ea} = 2\,V_{ei}$ ist, so stellt also V_{ea} die rein gaskinetische wahrscheinlichste Austrittsgeschwindigkeit dar, wie dies die Beobachtung anzeigt.

Diese Verhältnisse erfahren offenbar eine durchgreifende Veränderung, sobald mit wachsender Geschwindigkeit der erregenden Korpuskeln der Stoßvorgang in eine Durchdringung übergeht, wie sie bei den α-Strahlen nicht sehr kleiner Geschwindigkeit vorliegt. Welches in diesem Falle die Bestimmungsstücke für den Wert von V_{ea} sind, entzieht sich gegenwärtig noch unserer Kenntnis.

Metalle Aluminium, Gold und Platin sehr nahe gleich wirksam, während die Ausbeute bei Silber merklich geringer und bei Zinn sehr deutlich stärker war, wobei aber noch unentschieden bleiben muß, wie weit hier etwa die besondere physikalische Materialbeschaffenheit mitwirkte.

c) Es ist schließlich noch auf die Frage nach der *Temperaturabhängigkeit der δ-Strahlemission* einzugehen. Es ist zuerst bei der lichtelektrischen Wirkung das auffallende und nicht leicht verständlich gewordene Resultat gefunden worden, daß weder die Menge noch die Austrittsgeschwindigkeiten der Elektronen sich innerhalb des benutzten Variationsbereichs von der Temperatur des belichteten Metalls abhängig erwiesen.[1]) Das gleiche negative Resultat gilt für die Erregung eines Metalls durch α-Strahlen. Es wurde schon von Hrn. Campbell[2]) angegeben, und ich habe es durch sorgfältige experimentelle Prüfung im Temperaturintervall von +300 bis −190° C. bestätigen können. Diese Tatsache zeigt an, daß die verschiedenen Prozesse der Erregung nicht übereinander sondern nebeneinander gelagert sind, daß es also nicht (oder zum mindesten weit überwiegend nicht) die gleichen Elektronen sind, die thermisch und durch die gleichzeitig angewandte andere Erregungsart im Metallinneren in Freiheit gesetzt werden. Beachten wir, daß ein Elektron im Atomverband nur dann die dem Atom von außen übertragene Energie wird aufnehmen können, wenn es dadurch auf eine stabile höherquantige Bahn gehoben oder ganz aus dem Atom entfernt werden kann, so wird bei nicht extremen Temperaturen jedenfalls immer nur ein kleiner Bruchteil der vorhandenen Atome nach unserer Auffassung gleichzeitig thermisch erregt und der übrige größere Teil der Atome einer fremden Erregung unbeeinflußt zugänglich sein. Bei sehr extremen Temperaturen sind aber vielleicht besondere Verhältnisse zu erwarten. Einer vollen Beherrschung der im Metallinneren sich abspielenden Energietransformationen wird man näher kommen, wenn es

1) A. Lienhop, Ann. d. Phys. 21. S. 281. 1906; weitere hierhergehörige Literatur vgl. bei W. Hallwachs, Die Lichtelektrizität. Handbuch der Radiologie 1916.

2) N. Campbell, Phil. Mag. 24. S. 527. 1912.

gelingt, auch bei Erregung durch Korpuskularstrahlen die Absolutwerte der Elektronengeschwindigkeiten allgemein in ihrer Abhängigkeit von Form und Größe der erregenden Energie anzugeben und damit auch zu entscheiden, welches Atomelektron der Abtrennung unterliegt.

Heidelberg, Radiolog. Inst. u. Theoret.-Physik. Apparat.

(Eingegangen 19. Oktober 1924.)

2. *Dielektrizitätskonstante und chemische Konstitution bei organischen Flüssigkeiten;* von *E. H. L. Meyer.*

(Auszug aus der Freiburger Dissertation.)

Auf Grund der Clausius-Mosottischen Gleichung

$$(1) \qquad \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{1}{d} = \text{const.}$$

und der Debyeschen Gleichung

$$(2) \qquad \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{T}{d} = a + bT$$

kann man versuchen, aus der Temperaturabhängigkeit der D. C. zu entscheiden, ob in einer organischen Flüssigkeit fertige Dipole vorhanden sind oder nicht. Die Ratzsche[1]) Beobachtung, daß „die Temperaturabhängigkeit der Clausius-Mosottischen Gleichung eine ausgesprochene Funktion der Temperatur und im allgemeinen um so mehr von der Temperatur abhängig ist, je größer die D. C. des Körpers ist", im Zusammenhang mit der Waldenschen[2]) Theorie über die Größe der Absolutwerte der D. C. legt es nahe, überall da fertige Dipole in den organischen Flüssigkeiten zu vermuten, wo wir im Sinne Waldens dielektrophore und dielektrogene Gruppen im einzelnen Molekül vorfinden. Blüh[3]) hat sich diese Annahme zu eigen gemacht. Unter Hinweis darauf, daß die Waldensche Auffassung mit den Forderungen der Dipoltheorie voll übereinstimme, wendet er sie auf die Theorie der Zwitterionen an.

In einer vorläufigen Mitteilung[4]) ist bereits darauf hingewiesen, daß die Waldensche Theorie nicht genügt, den dipolaren Charakter aller organischen Flüssigkeiten zu erklären.

1) F. Ratz, Zeitschr. f. phys. Chem. 19. S. 94. 1896.
2) P. Walden, Zeitschr. f. phys. Chem. 70. S. 569. 1910.
3) O. Blüh, Zeitschr. f. phys. Chem. 106. S. 341. 1923.
4) E. H. L. Meyer Zeitschr. f. Phys. 24. S. 148. 1924.

Bei Chloral und Trichloressigsäure, die beide nur aus dielektrophoren Gruppen bestehen, haben wir es zweifellos mit Dipolflüssigkeiten zu tun. Wir glauben, die hier bestehenden Gesetzmäßigkeiten in anderer Weise ausdrücken zu können. Wir bezeichnen als polare C-Atome:

1. Solche C-Atome, bei denen von den vier Valenzen mindestens zwei mit zwei verschiedenen Atomen außer Kohlenstoff abgesättigt sind.

2. Solche C-Atome, bei denen ein ein- oder mehrwertiger elektronegativer Substituent (z. B. OH; NO_2; SO_3H; SO_2; N; Carbonylsauerstoff; Halogen) an ein C-Atom gebunden ist, dessen übrige Valenzen sich nur an Kohlenstoff betätigen. Es gilt dann der Satz:

Alle organischen Flüssigkeiten mit derartigen polaren C-Atomen sind Dipolflüssigkeiten. Flüssigkeiten mit einem polaren C-Atom zeigen einen verhältnismäßig großen Absolutwert der D. C. und eine starke Abhängigkeit desselben von der Temperatur.

In der vorläufigen Mitteilung[1]) wurde dieser Satz nur durch einige Beispiele erläutert. Unter Zugrundelegung der Landolt-Börnsteinschen Tabellen wurde er aber an dem gesamten verfügbaren Beobachtungsmaterial durchgeprüft. Der Satz fand sich in jedem einzelnen Fall bestätigt: Bei den *Kohlenwasserstoffen*, die keine polaren Kohlenstoffatome besitzen, schwanken die ε-Werte etwa zwischen 1,5 und 2,5. Der Einfluß der doppelten Bindung auf die ungesättigten Kohlenwasserstoffe scheint in einer Erhöhung des Absolutwertes und vielleicht auch in einer stärkeren Abweichung von der Clausius-Mosottischen Gleichung zu bestehen. Erst weitere Beobachtungen erlauben, diese Ansicht zu festen Sätzen zu verdichten.

Die Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe: Auf das dielektrische Verhalten von Tetrachlorkohlenstoff im Gegensatz zu Chloroform, Äthylbromid und Brombenzol ist bereits in der vorläufigen Mitteilung hingewiesen. Tetrachloräthylen zeigt im Gegensatz zu Allylbromid und Allylchlorid das gleiche dielektrische, Kohlenwasserstoff ähnliche Verhalten, wie wir es

1) E. H. L. Meyer, a. a. O.

bei Tetrachlorkohlenstoff schon sahen. In beiden Fällen sind keine polaren C-Atome im Molekül vorhanden.

Alkohole: Bei diesen Flüssigkeiten ist es besonders auffallend, daß die unter 1. definierten polaren Kohlenstoffatome einen weitaus größeren Effekt sowohl in bezug auf die Größe der Absolutwerte, als auch hinsichtlich der Temperaturabhängigkeit der D. C. bedingen als die unter 2. definierten.

Ester der Alkohole sind in reichem Maße untersucht. Daß Tetranitromethan als Flüssigkeit ohne polare Kohlenstoffatome sich dielektrisch wie die Kohlenwasserstoffe verhält, im Gegensatz zu Nitromethan, Nitroäthan und Nitrobenzol, ist bereits in der vorläufigen Mitteilung gezeigt.

Aldehyde und Ketone sind ausgeprägte Dipolflüssigkeiten.

Von den organischen Säuren sind nur die aliphatischen untersucht. Es ergibt sich dabei die bemerkenswerte Tatsache, daß die höheren Glieder der gesättigten Fettsäurereihe sich auch in ihrem dielektrischen Verhalten auffallend dem der Kohlenwasserstoffe nähern, wie dies in analoger Weise von ihrem chemischen Verhalten hinreichend bekannt ist. Leider fehlen Messungen über die Temperaturabhängigkeit der D. C. dieser Stoffe bisher vollständig.

In dem den elektrischen Wellen benachbarten Gebiet der ultraroten Strahlen sind übrigens Ameisensäure und Essigsäure in ihren Absorptionsstreifen deutlich von den übrigen Säuren dieser Reihe unterschieden. Wir finden also auch in optischer Beziehung die gleiche Parallelität, die wir hinsichtlich der chemischen und dielektrischen Eigenschaften feststellen mußten.

Säurehalogenide, Säureamide und *Thiosäuren* sind nur in geringem Umfange untersucht, gehorchen aber, soweit Beobachtungen vorliegen, ganz dem obigen Gesetze.

Die quantitative Erfassung des Problems scheitert zunächst noch an der Schwierigkeit, daß wir übereinstimmende Zustände für einen Vergleich des dielektrischen Verhaltens verschiedener Flüssigkeiten nicht kennen. Bei allen Dipolflüssigkeiten findet bei Übergang vom festen in den flüssigen Aggregatzustand in einem ganz geringen Temperaturintervall ein sehr starkes und rasches Anwachsen der ε-Werte statt.

Stoffe mit 1 pol. C-Atom[1]):

Stoffe	*E* fest	*E* flüssig
Methylalkohol CH_3-OH	3,07	64,2
Äthylalkohol $H_3C\,CH_2OH$	2,7	54,9
Isobutylalkohol $(H_3C)_2COH$	2,7	82,1
Acetamid H_3C-C$<^{O}_{NH_2}$	4,0	59,1
Nitrobenzol C_6H_5-NO_2	9,9	38,5
Benzophenon C_6H_5-C(=O)-C_6H_5	8,1	11,2

Stoffe mit mehreren polaren C-Atomen:[2])

p-Dibrombenzol	2,7	4,57	Sulfonal	2,6	4,9
m-Dinitrobenzol	2,85	20,6	Acetanilid	2,75	19,5
s. Trinitrobenzol	2,2	7,21	Formanilid	3,05	20,5
Norm. m-Nitrobenzaldoxim	2,5	48,1	Pinakon	2,6	29,3
Iso-m-Nitrobenzaldoxim	2,7	59,3	Sulfobenzid	2,9	20,0

Daß dieser Sprung nur für Dipolflüssigkeiten charakteristisch ist, geht aus einer Arbeit Isnardis[3]) hervor, wo nur bei Äther und Chloroform, aber nicht bei Toluol, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, m-Xylol und Schwefelkohlenstoff eine starke Zunahme der Werte bei der Schmelztemperatur eintritt.

Wenn beim Übergang von der flüssigen zur gasförmigen Phase ein analoger Sprung stattfände, wie wir ihn oben beim Übergang vom festen Körper zur Flüssigkeit erkannten, dann könnte man vielleicht von gleichen Existenzbedingungen der verschiedenen Dipole reden und unter diesem Gesichtspunkt eventuell einen Vergleich anstellen. Ihn heute schon durchzuführen, ist mangels der Kenntnis wenigstens annähernd bekannter Grenzen unmöglich.

Wo in einem Molekül zwei und mehr polare Kohlenstoffatome vorhanden sind, muß eine gegenseitige Beeinflussung

1) Die Werte sind Arbeiten von R. Abegg u. W. Seitz, Zeitschr. f. phys. Chem. 29. S. 242. 1899 u. Arbeiten von P. Walden, Zeitschr. f. phys. Chem. 46. S. 103. 1903 und 70. S. 569. 1910 entnommen.

2) F. Augustin, „Über die D. C. und ihre Beziehungen zu Dissoziation nichtleitender organischer Körper." Dissert. Leipzig 1898.

3) T. Isnardi, Zeitschr. f. Phys. 9. S. 153. 1922.

der einzelnen polaren C-Atome stattfinden, so daß hier Absolutwert und Temperaturabhängigkeit der D. C. einen Mittelwert mehrerer Einzelwirkungen darstellen. Zur Prüfung der Debyeschen Dipoltheorie wäre in diesem Fall geeigneter, die Abhängigkeit der D. C. von der Feldstärke zu untersuchen. Es ist zu erwarten, daß sich bei derartigen Untersuchungen Flüssigkeiten, in deren chemischer Konstitution sich nur *ein* polares Kohlenstoffatom befindet, anders verhalten werden als solche, wo *mehrere* polare Kohlenstoffatome vorhanden sind. Es ist wahrscheinlich, daß in letzterem Fall das Dipolmoment von der äußeren Feldstärke mehr abhängt. Die Wirkung im einzelnen kann je nach der gegenseitigen Lage der polaren C-Atome und der Stärke des äußeren Feldes eine Vergrößerung oder eine Verkleinerung des Dipolmoments sein. Beobachtungen dieser Art sind bisher nicht angestellt.

Eine Anwendung der Dipoltheorie stellt die Arbeit Blühs[1]) dar, in der er aus der Existenz fertiger Dipole auf die Existenz von Zwitterionen schließt. Blüh geht dabei von der Anschauung aus, „daß, wenn die Zwitterionen existieren, wir in ihnen Komplexe besitzen, welche gleichzeitig positiv und negativ geladen sind. Nach außen hin erscheinen sie neutral und beteiligen sich an der Ionenleitung nicht. Wohl aber werden sie im elektrischen Feld wegen ihres elektrischen Moments eine Drehung erfahren." Blüh schließt daraus, daß er die Existenz dieser Zwitterionen dadurch nachweisen kann, daß er sie als Dipole von großem elektrischen Moment auffaßt und von ihnen erwartet, daß sie in einer Lösung die D. C. des Lösungsmittels erhöhen. Die Blühschen Untersuchungen sind darum nicht eindeutig, weil auch die entstandenen Zwitterionen polare Kohlenstoffatome besitzen. Es kann also nicht entschieden werden, ob die Dipolmomente wirklich auf die Existenz von Zwitterionen zurückgeführt werden müssen, oder ob wir nicht einfach darum Dipolwirkungen beobachten, weil in den Ionen polare Kohlenstoffatome vorhanden sind.

Um die Debyesche Formel auf ihre exakte Gültigkeit zu prüfen, fehlte es bisher an hinreichend genauen Beobachtungen, da solche bisher ausschließlich mittels gedämpfter elektrischer

1) O. Blüh, a. a. O.

Schwingungen angestellt wurden. Wir haben es daher unternommen, unter Verwendung einer Elektronenröhre ungedämpfte sinusförmige Schwingungen zu erzeugen und dann vermittels der Resonanzmethode gekoppelter Schwingungskreise die D.C. von organischen Flüssigkeiten zu bestimmen. Das Prinzip der Apparatur, sowie Einzelheiten der Schaltung sind aus dem beifolgenden Schaltschema (Fig. 1) ohne weiteres ersichtlich. Der

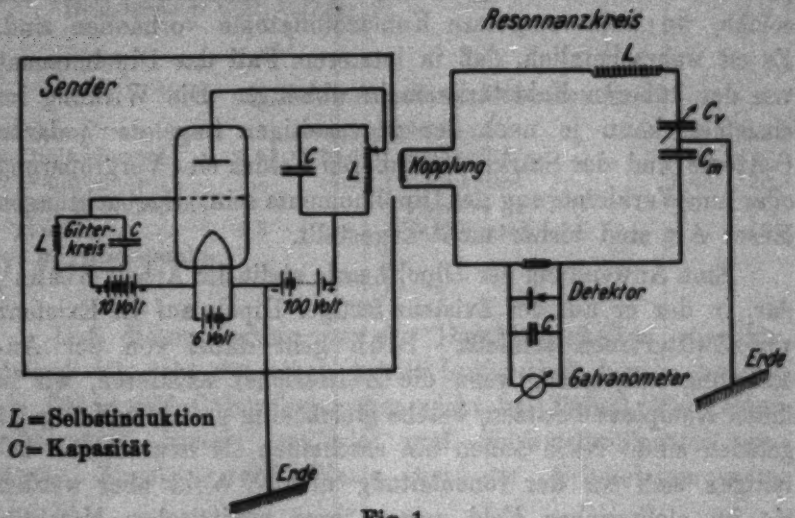


Fig. 1.

Sender war nach der Huth-Kühnschen Schaltung[1]) gebaut. Jede einzelne Messung zerfiel in zwei Teile: 1. die Absolutmessung, 2. die Relativmessung. Um beide Messungen mit der gleichen Apparatur vornehmen zu können, war der Resonanzkreis so eingerichtet, daß der variable Drehkondensator C_v und der Meßkondensator C_m sowohl parallel, als auch hintereinander geschaltet werden konnten. Die Absolutmessung erfolgte dann in der Weise, daß bei parallel geschalteten Kondensatoren zunächst ohne, dann mit leerem und endlich mit vollem Meßkondensator jeweils auf Resonanz eingestellt wurde. Nach dieser Substitutionsmethode ergaben sich die Kapazitäten des leeren und gefüllten Meßkondensators und aus ihrem Verhältnis die Werte für ε. Für die Relativmessung waren die

1) L. Kühn, Jahrb. f. drahtl. Tel. u. Tel. **14**. S. 395. 1919.

beiden Kondensatoren hintereinander geschaltet, und es mußte dann jeweils der Drehkondensator solange variiert werden, daß

$$\frac{1}{C_v} + \frac{1}{C_m} = \frac{1}{C}$$

war. Dies C wurde besonders bestimmt, indem man nur den Drehkondensator C_v in den Resonanzkreis einschaltete.

Auf folgende Fehlerquellen sei hier besonders aufmerksam gemacht:

1. *Inhomogenität innerhalb des Meßkondensators in bezug auf die Temperatur.* Der Meßkondensator wurde zu diesem Zweck in ein Dewarsches Gefäß eingebaut. Als Wärmebad wurde zwischen $-80°$ C und $+20°$ C eine Kohlensäure-Äthermischung verwandt, oberhalb 20° bis annähernd $+100°$ Wasser. Die Erwärmung des ganzen Systems vermittels eines elektrischen Ofens, der gleichzeitig das Kühlbad durchrührte, mußte so langsam erfolgen, daß auch innerhalb des eigentlichen Kondensators an der Berührungsstelle zweier Substanzen (besonders Metall-Flüssigkeit) keine Temperatursprünge entstanden. Um ferner eine ungleichmäßige Erwärmung der Flüssigkeit zu verhüten, was zu einem geschichteten Dielektricum geführt hätte, wurde in diese ein motorisch betriebener Turbinenrührer eingebaut, der nur während der Zeit der Messung abgestellt wurde.

2. *Spuren von Wasser* (D. C. ca. 80) vermögen das Resultat stark zu fälschen. Daher wurde auf sorgfältigstes Trocknen der verwandten Substanzen ganz besonderer Wert gelegt. Sämtliche Flüssigkeiten wurden unmittelbar vor Verwendung nochmals unter Luftabschluß destilliert, nachdem sie schon vorher durch mehrfaches Ausfrieren und Destillieren gereinigt und mit den schärfsten Trockenmitteln mindestens eine Woche getrocknet waren.

3. Während der Messung wurde selbst geringfügigste Verschiebung oder Bewegung einzelner Apparateteile peinlich vermieden, um an deren gegenseitiger induktiver und kapazitiver Beeinflussung nichts zu ändern.

4. Die Wellenlänge des Senders mußte während der ganzen Versuche absolut konstant sein. Die Huth-Kühnsche Schaltung hat sich dabei sehr gut bewährt.

Die Genauigkeit der Messungen beträgt für die Absolutmessungen $5^0/_{00}$, für die Relativmessungen $1^0/_{00}$. Sämtliche Kapazitäten konnten auf 0,8 cm genau bestimmt werden. Nur bei Nitrobenzol beträgt des hohen Absolutwertes der D. C. wegen die Genauigkeit der Absolutmessung $1^0/_0$, die der Relativmessung $5^0/_{00}$.

Die so erhaltenen Resultate sind in den nachstehenden Tabellen und Figuren niedergelegt. Die letzteren zeigen

$$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\cdot\frac{1}{d}\cdot 10^3 \quad \text{und} \quad \frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\cdot\frac{T}{d}$$

in Abhängigkeit von der Temperatur. Die ausgezogenen Linien stellen den wahren Verlauf der Funktion dar, die gestrichelten den nach den Formeln (1) und (2) zu erwartenden.

Boguslawski[1]) hat bereits darauf hingewiesen, daß die Debyesche Gleichung nur dann Gültigkeit hat, wenn

$$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\cdot\frac{1}{d}$$

bei steigender Temperatur abnimmt. Er selber stellt für die Temperaturabhängigkeit der D. C. die folgende Formel auf, die nun auch für alle organischen Flüssigkeiten allgemein Geltung haben soll:

$$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\cdot\frac{d_0}{d_t} = A - BT,$$

wobei $B \gtreqless 0$ sein kann.

Aus unseren Tabellen und den beigefügten Kurven ergibt sich, daß sowohl die Debyesche, als auch die Boguslawskische Formel systematische Abweichungen von der erwarteten Geraden zeigen. Dies wurde sowohl graphisch, als auch rechnerisch geprüft. In den Spalten 7 und 10 der Tabellen sind jeweils aus 2 Beobachtungen die Debyeschen bzw. Boguslawskischen Konstanten a, b und A, B berechnet. Unter Voraussetzung der Linearität wurden dann die ε-Werte für die übrigen Temperaturen ermittelt. Die nächstfolgende Spalte Δ gibt die Differenz der beobachteten und berechneten ε-Werte. Ein Versuch, diese Abweichung dadurch einzugrenzen, daß man in dem Ausdruck $\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}$ an Stelle 2 die Wienersche Formzahl u einführt, brachte keinen Gewinn.

1). S. Boguslawski, Phys. Zeitschr. 15. S. 283. 1914.

Hexan.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
t	T	ε	$\frac{1}{d} = v$[1])	$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\cdot\frac{1}{d}$	$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\cdot\frac{T}{d}$	$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\cdot\frac{T}{d}$ ber.	Δ	$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\cdot\frac{d_0}{d}$	$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\cdot\frac{d_0}{d}$ ber.	Δ beob. ber.
−77,7	195,3	1,889	1,3275	0,2908	56,80	$a = -3{,}54$ $b = 0{,}3090$		0,1969	$A = 0{,}1884$ $B = -0{,}0_4484$	—
−63,4	209,6	1,823	1,3578	0,2923	61,27			0,1979	0,1975	+0,0004
−48,2	224,8	1,807	1,3877	0,2942	66,13			0,1991	0,1982	+0,0009
−33,5	239,5	1,788	1,4153	0,2944	70,50			0,1993	0,1988	+0,0005
−20,0	253,0	1,776	1,4402	0,2960	74,88			0,2004	0,1994	+0,0010
− 8,0	265,0	1,765	1,4623	0,2971	78,72			0,2011	0,1999	+0,0012
+ 3,7	276,7	1,749	1,4844	0,2966	82,08			0,2008	0,2008	+0,0000
+12,0	285,0	1,739	1,5005	0,2966	84,52	$a = -3{,}54$ $b = 0{,}3090$		0,2008	$A = 0.1884$ $B = 0{,}0_4484$	—

1) Landolt-Börnstein-Tabellen; S. 276. 1923. $d_0 = 0{,}6769$. Ausdehnungskoeffizient: Zander, Zeitschr. f. phys. Chem. 7. S. 376. 1891.

Benzol.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
t	T	ε	$\frac{1}{d} = v$[1])	$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\cdot\frac{1}{d}$	$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\cdot\frac{T}{d}$	$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\cdot\frac{T}{d}$ ber.	Δ	$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\cdot\frac{d_0}{d}$	$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\cdot\frac{d_0}{d}$ ber.	Δ beob. ber.
+ 9,0	282	2,260	1,1285	0,3324	93,72	$a = -10{,}63$ $b = 0{,}3701$		0,2991	$A = 0{,}2692$ $B = 0{,}0_3 1059$	
21,8	294,8	2,239	1,140	0,3342	98,22			0,2999	0,3004	−0,0005
30,5	303,5	2,226	1,1518	0,3342	101,44			0,3008	0,3013	−0,0005
41,0	314,0	2,211	1,1673	0,3357	105,40			0,3021	0,3025	−0,0004
51,5	324,5	2,195	1,1838	0,3373	109,45	$a = -10{,}63$ $b = 0{,}3701$		0,3036	$A = 0{,}2692$ $B = 0{,}0_3 1059$	

1) $d_0 = 0{,}9006$, $d_{20} = 0{,}8790$, $d_{40} = 0{,}8576$. Landolt-Börnstein-Tabellen S. 273, 1923. Ausdehnungskoeffizient Landolt-Börnstein 1923, S. 284.

Hexan.

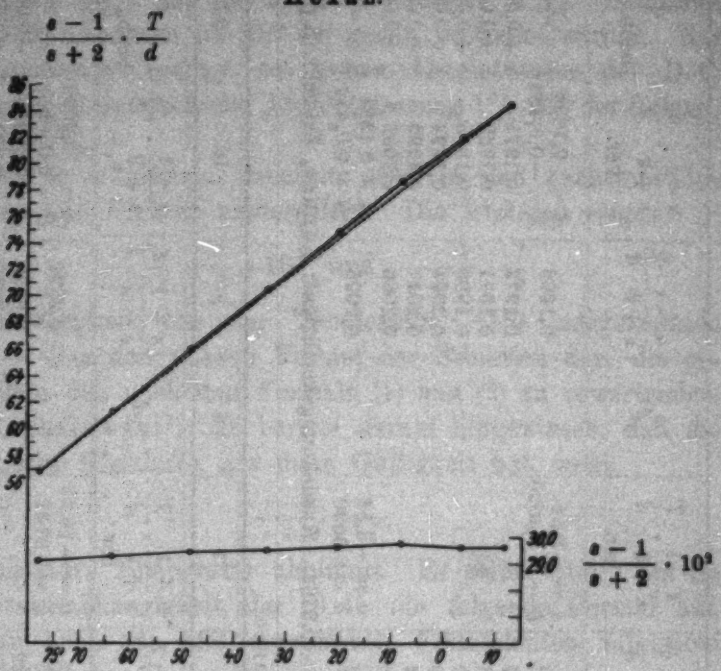


Fig. 2.

Benzol.

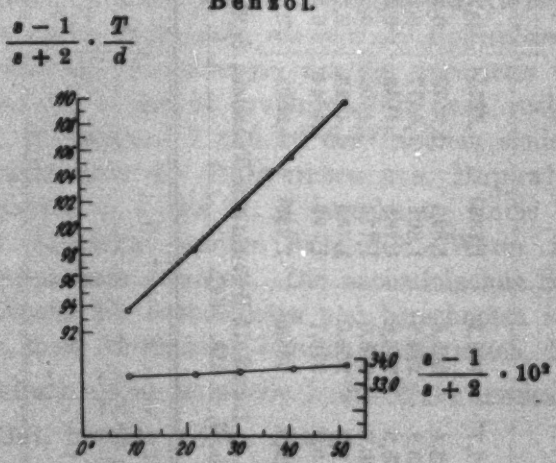


Fig. 3.

Toluol.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
t	T	ε	$\frac{1}{d} = v$ [1])	$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\cdot\frac{1}{d}$	$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\cdot\frac{T}{d}$	$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\cdot\frac{T}{d}$ ber.	Δ beob. ber.	$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\cdot\frac{d_0}{d}$	$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\cdot\frac{d_0}{d}$ ber.	Δ beob. ber.
−77,9	195,1	2,557	1,0523	0,3595	70,15	$a = 8{,}02$ $b = 0{,}3184$	—	0,3180	$A = 0{,}3431$ $B = 0{,}0_5 1285$	—
−50,0	223,0	2,473	1,0815	0,3562	79,42	79,02	+0,40	0,3150	0,3145	+0,0005
−32,8	240,2	2,428	1,0960	0,3534	84,90	84,50	+0,40	0,3120	0,3122	−0,0002
−15,7	257,3	2,382	1,1128	0,3909	90,28	89,94	+0,34	0,3104	0,3100	+0,0004
+ 1,0	274,0	2,340	1,1315	0,3492	95,74	95,28	+0,46	0,3090	0,3079	+0,0011
+ 8,5	281,5	2,311	1,1408	0,3469	97,66	$a = 8{,}02$ $b = 0{,}3184$	—	0,3069	$A = 0{,}3431$ $B = 0{,}0_5 1285$	—
+34,0	307,0	2,281	1,1733	0,3511	107,77	105,77	+2,0	0,3105	0,3037	+0,0068

1) Dichte: Isnardi, Zeitschr. f. Phys. 9. S. 158. 1922. Ausdehnungskoeffizient: Landolt-Börnstein 1923. S. 1235.

Äthyläther.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
t	T	ε	$\frac{1}{d} = v$ [1])	$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\cdot\frac{1}{d}$	$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\cdot\frac{T}{d}$	$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\cdot\frac{T}{d}$ ber.	Δ beob. ber.	$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\cdot\frac{d_0}{T}$	$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\cdot\frac{d_0}{d}$ ber.	Δ Sp. 9—10
−78,5	194,5	6,6976	1,2210	0,7998	155,57	$a = 39{,}00$ $b = 0{,}5994$	—	0,5889	$A = 0{,}6877$ $B = 0{,}0_5 5078$	—
−66,5	206,5	6,1964	1,2377	0,7847	162,07	162,80	−0,73	0,5777	0,5828	−0,0051
−55,1	217,9	5,8253	1,2590	0,7747	168,80	169,63	−0,83	0,5703	0,5770	−0,0067
−40,8	232,7	5,4423	1,2827	0,7656	178,15	178,47	−0,32	0,5636	0,5695	−0,0059
−25,8	247,7	5,1055	1,3077	0,7555	186,75	187,20	−0,45	0,5561	0,5621	−0,0060
−14,0	259,0	4,8590	1,3307	0,7488	193,95	194,24	−0,29	0,5513	0,5562	−0,0049
+ 0,5	273,5	4,5929	1,3598	0,7408	202,60	202,95	−0,35	0,5454	0,5488	−0,0034
+16,6	289,6	4,3446	1,3930	0,7343	212,60	$a = 39{,}00$ $b = 0{,}5994$	—	0,5406	$A = 0{,}6877$ $B = 0{,}0_5 5078$	—

1) $d_0 = 0{,}7362$. Landolt-Börnstein 1923. S. 271. Ausdehnungskoeff.: Landolt-Börnstein 1923. S. 1227 u. 1233.

Sutherland[1]) hat den Begriff des fertigen Dipols unseren neueren Anschauungen über den Bau der Atome und Moleküle dadurch angepaßt, daß er je einen Schwerpunkt für die elektropositiven und die elektronegativen Teile eines Moleküls einführt. Danach hätte jedes Molekül nur dann kein Dipolmoment,

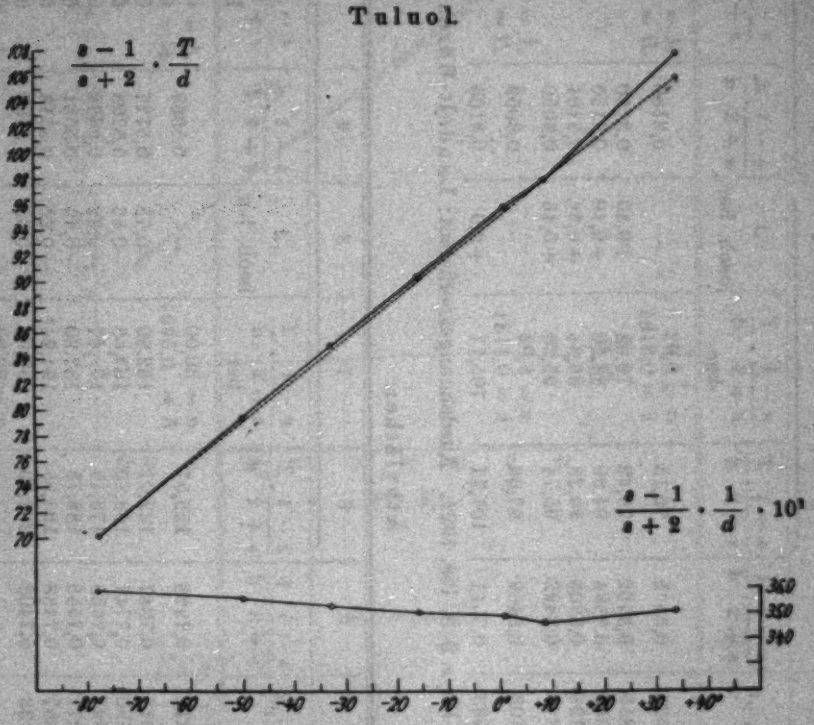


Fig. 4.

wenn diese beiden Schwerpunkte zusammenfallen. Nach den bisherigen Anschauungen müßten wir dies z. B. bei den Kohlenwasserstoffen erwarten. Unsere Beobachtungen ergeben aber, daß auch diese ein Dipolmoment haben müssen. Ob dieser wenn auch nur geringe Dipolcharakter selbst der Kohlenwasserstoffe nur eine Folge des äußeren elektrischen Feldes ist, kann aus dem Beobachtungsmaterial nicht geschlossen werden.

---

1) W. Sutherland, Phil. Mag. 39. S. 1.

Debye[1]) hat in einer Arbeit über die van der Waalsschen Kohäsionskräfte die Anschauung entwickelt, daß diese

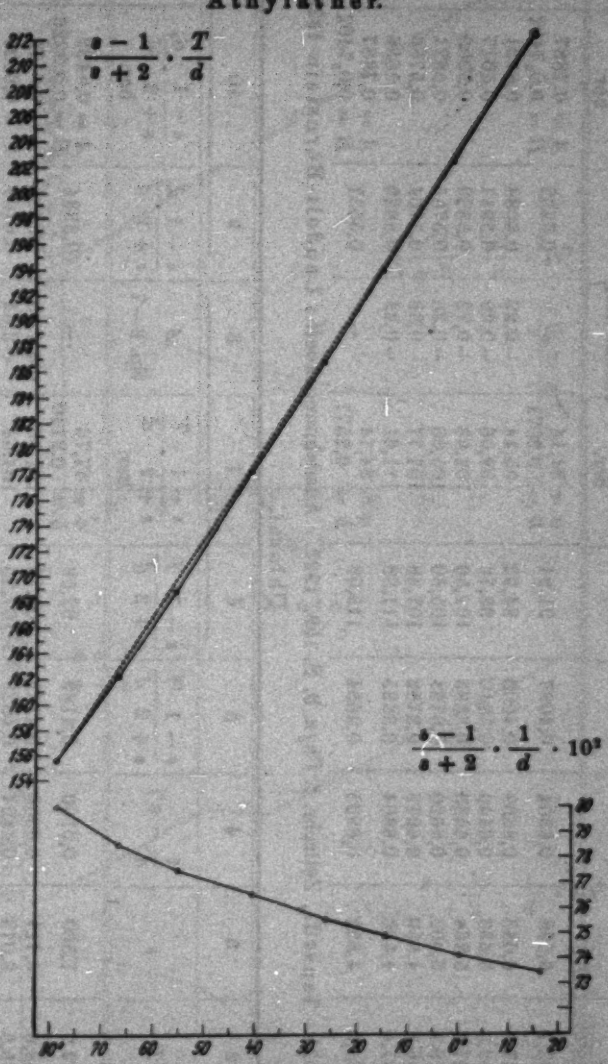


Fig. 5.

Kräfte elektrischer Art sein müßten. Fajans und Joos[2])

1) P. Debye, Physik. Zeitschr. 21. S. 178. 1920.
2) K. Fajans u. F. Joos, Zeitschr. f. Physik 23. S. 1. 1924.

Chloroform.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
t	T	s	$\frac{1}{d} = v$[1])	$\frac{s-1}{s+2}\cdot\frac{1}{d}$	$\frac{s-1}{s+2}\cdot\frac{T}{d}$	$\frac{s-1}{s+2}\cdot\frac{T}{d}$ ber.	Δ beob. ber.	$\frac{s-1}{s+2}\cdot\frac{d_0}{d}$	$\frac{s-1}{s+2}\cdot\frac{d_0}{d}$ ber.	Δ Sp. 9—10
−49,3	223,7	6,598	0,6304	0,4097	91,64	a = 34,14 b = 0,2571	—	0,6232	A = 0,7887 B = $0{,}0_5$7402	—
−35,7	237,3	6,088	0,6359	0,4000	94,92	95,14	−0,22	0,6084	0,6131	−0,0047
−20,4	252,6	5,636	0,6440	0,3910	98,76	99,06	−0,30	0,5947	0,6017	−0,0070
− 5,8	267,2	5,264	0,6533	0,3835	102,50	102,88	−0,32	0,5833	0,5909	−0,0056
+ 6,1	279,1	5,002	0,6620	0,3784	105,60	105,88	−0,28	0,5754	0,5821	−0,0067
+13,2	286,2	4,850	0,6676	0,3752	107,38	107,77	−0,39	0,5704	0,5766	−0,0062
+28,4	301,4	4,566	0,6804	0,3695	111,38	111,61	−0,33	0,5620	0,5656	−0,0036
+41,9	314,9	4,352	0,6925	0,3654	115,08	a = 34,14 b = 0,2571	—	0,5557	A = 0,7887 B = $0{,}0_5$7402	—

1) d_0 = 1,521. Isnardi, Zeitschr. f. Phys. 9. S. 158. 1922. Ausdehnungskoeff.: Landolt-Börnstein 1923. S. 1234.

Chloral.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
t	T	s	$\frac{1}{d} = v$[1])	$\frac{s-1}{s+2}\cdot\frac{1}{d}$	$\frac{s-1}{s+2}\cdot\frac{T}{d}$	$\frac{s-1}{s+2}\cdot\frac{T}{d}$ ber.	Δ Sp. 6—7	$\frac{s-1}{s+2}\cdot\frac{d_0}{d}$	$\frac{s-1}{s+2}\cdot\frac{d_0}{d}$ ber.	Δ Sp. 9—10
−40,1	232,9	7,580	0,6100	0,4189	97,58	a = 47,76 b = 0,2140	—	0,6334	A = 0,8482 B = $0{,}0_5$9226	—
−23,4	249,6	6,711	0,6306	0,4133	103,15	101,16	+1,99	0,6250	0,6179	+0,0071
− 7,2	265,8	6,073	0,6424	0,4035	107,25	104,64	+2,61	0,6101	0,6029	+0,0072
+ 4,5	277,5	5,620	0,6510	0,3843	106,63	107,13	−0,50	0,5810	0,5921	−0,0109
+14,5	287,5	5,044	0,6578	0,3777	108,65	109,27	−0,62	0,5711	0,5829	−0,0118
+28,4	301,4	4,778	0,6667	0,3715	112,03	112,25	−0,22	0,5620	0,5701	−0,0081
+45,1	318,1	4,473	0,6777	0,3636	115,63	115,81	−0,18	0,5498	0,5547	−0,0049
+62,1	335,1	4,228	0,6880	0,3565	119,45	a = 47,76 b = 0,2140	—	0,5391	A = 0,8482 B = $0{,}0_5$9226	—

1) d_{20} = 1,5121. Landolt-Börnstein 1923. S. 869. Ausdehnungskoeff.: Landolt-Börnstein 1923. S. 1234.

Chloroform.

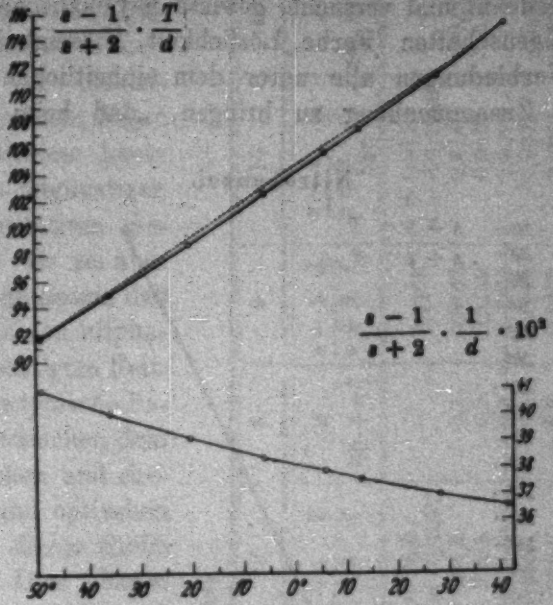


Fig. 6.

Chloral.

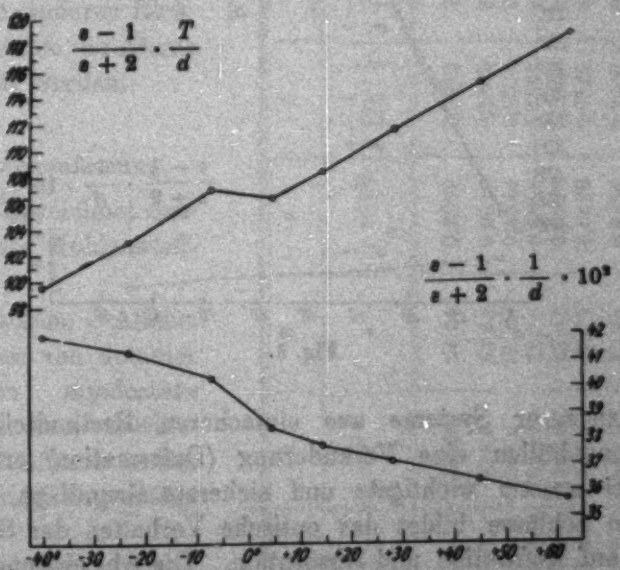


Fig. 7.

haben diese Anschauung auch auf den inneren Bau der Moleküle ausgedehnt und versucht, gewisse physikalische und chemische Eigenschaften (Farbe, Löslichkeit, Flüssigkeit) anorganischer Verbindungen alle unter dem einheitlichen Gesichtspunkt in Zusammenhang zu bringen, „daß beim Entstehen

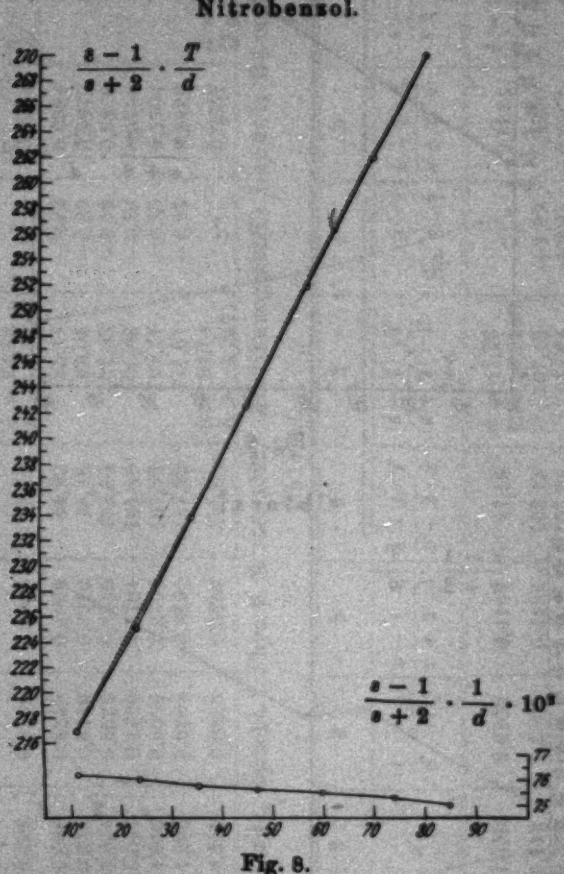


Fig. 8.

komplizierterer Systeme aus einfacheren Bestandteilen die Elektronenhüllen eine Veränderung (Deformation) erfahren". Die bei weitem wichtigste und sicherste Grundlage der gezogenen Schlüsse bildet das optische Verhalten der Stoffe in bezug auf Refraktion und Absorption. Die Abweichungen von dem bekannten additiven Gesetz der Molekularrefraktion führen

Fajans und Joos auf Deformation der Elektronenhüllen zurück.

Bei der elektrischen Refraktion liegen die Verhältnisse heute wesentlich ungünstiger. Ein quantitatives Gesetz fehlt. Es sei aber darauf hingewiesen, daß gerade bei den aliphatischen gesättigten Fettsäuren eine typische Parallelität zwischen dem dielektrischen und chemischen und optischen Verhalten dieser Stoffe besteht. Dies deutet darauf hin, daß wohl auch die dielektrischen Eigenschaften der Stoffe von den äußeren Elektronenhüllen der Atome bestimmt werden.

Nitrobenzol.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
t	T	ε	$\frac{1}{d} = v$ [1]	$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\cdot\frac{1}{T}$	$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\cdot\frac{T}{d}$	$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\cdot\frac{T}{d}$	Δ Sp. 6–7	$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\cdot\frac{d_0}{d}$	$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\cdot\frac{d_0}{d}$ ber.	Δ Sp. 9—10
11,6	284,6	34,94	0,8293	0,7618	216,8	$a = 16,5$ $b = 0,7037$	—	0,9168	$A = 0,9717$ $B = 0,0,1929$	—
23,7	296,0	32,53	0,8318	0,7597	224,9	224,8	—0,1	0,9143	0,9146	—0,0004
35,4	308,4	30,38	0,8344	0,7572	233,6	233,6	0,0	0,9112	0,9122	—0,0010
47,2	320,2	28,76	0,8374	0,7557	242,0	241,8	—0,2	0,9093	0,9099	—0,0006
59,8	332,8	27,41	0,8402	0,7546	251,1	250,7	—0,4	0,9064	0,9075	—0,0009
73,9	346,9	25,76	0,8436	0,7525	261,1	260,6	—0,5	0,9056	0,9048	+0,0008
85,2	358,2	24,44	0,8458	0,7500	268,6	$a = 16,5$ $b = 0,7037$	—	0,9026	$A = 0,9717$ $B = 0,0,1929$	

1) $d_{20} = 1,20332$. Landolt-Börnstein 1923. S. 873. Ausdehnungskoeff.: Zander, Zeitschr. f. phys. Chem. 7. S. 877. 1891.

Zusammenfassung.

1. Bezeichnet man als polare Kohlenstoffatome

a) solche C-Atome, bei denen von den vier Valenzen mindestens zwei mit zwei verschiedenen Atomen außer Kohlenstoff abgesättigt sind;

b) solche C-Atome, bei denen ein ein- oder

mehrwertiger elektronegativer anorganischer Substituent an ein C-Atom gebunden ist, dessen übrige Valenzen sich nur an Kohlenstoff betätigen. So gilt der Satz:

Flüssigkeiten mit *einem* polaren C-Atom zeigen einen verhältnismäßig großen Absolutwert der Dielektrizitätskonstanten und eine starke Abhängigkeit desselben von der Temperatur.

2. Stoffe mit polaren C-Atomen zeigen eine starke Zunahme des Absolutwertes der D.C. bei Übergang vom festen zum flüssigen Aggregatzustand.

3. Wo zwei und mehr polare C-Atome im Molekül vorhanden sind, stellen Absolutwert und Temperaturabhängigkeit der D.C. einen Mittelwert mehrerer Einzelwirkungen dar.

4. Die Vorstellung der polaren Kohlenstoffatome wird auf die Frage nach der Existenz des Zwitterions angewandt und gezeigt, daß die Messungen von Blüh keinen eindeutigen Beweis von deren Vorhandensein liefern können.

5. Die bisherigen Dipoltheorien werden an neuen Messungen mittels reiner Sinusschwingung geprüft.

6. Die Resultate dieser Messungen zeigen systematische Abweichungen von der Debyeschen und Boguslawskischen Geraden.

7. Eine Einführung der Wienerschen Formzahl u in $\varepsilon - 1/\varepsilon + 2$ an Stelle von 2 gibt keine bessere Annäherung.

8. Legt man den Dipolbegriff die Sutherlandschen Anschauungen zugrunde, so zeigen auch die Kohlenwasserstoffe in geringem Maße dipolaren Charakter. Es bleibt unentschieden, ob dieser eventuell auf das äußere elektrische Feld zurückgeführt werden muß.

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung von Hrn. Geheimrat Prof. Dr. Himstedt ausgeführt. Das rege Interesse, das mein hochverehrter Lehrer dem Fortgang meiner Arbeit widmete, verpflichtet mich zu ganz besonderem Dank, dem ich auch an dieser Stelle Ausdruck geben möchte. Hrn. Privatdozent Dr. Lyon danke ich für wertvollen technischen Rat.

Freiburg i. Br., Physikal. Inst. der Univ., Sept. 1924.

(Eingegangen 24. Oktober 1924.)

3. *Die Gansschе Theorie des Dia-, Para- und Metamagnetismus;* *von G. H. Livens.*

Die Verallgemeinerung der Langevinschen Theorie des Magnetismus, die R. Gans vor einiger Zeit in diesen Annalen gegeben hat, stellt ohne Zweifel den besten Versuch dar, eine umfassendere Theorie aufzubauen. Leider scheint aber die von Gans vorgeschlagene Entwicklung der Theorie so fehlerhaft zu sein, daß die wichtigsten Folgerungen, die er aus ihr gezogen hat, fast ganz wertlos sind. Die ganz allgemeine Theorie gibt bei ihm ein bestimmtes Resultat für die Suszeptibilität, wo in Wirklichkeit ein Nullresultat zu erwarten ist. Eine vollständige Erörterung der ganzen Theorie wird den Gegenstand einer besonderen Abhandlung an anderer Stelle bilden; es scheint aber nötig zu sein, die verschiedenen Fehler der Gansschen Arbeit so bald wie möglich auseinanderzusetzen. Meine Bemerkungen beziehen sich hauptsächlich auf die allgemeine Entwicklung der Theorie die im Bande 49 der Ann. der Phys. (S. 149—178) gegeben ist.

I. In der Berechnung der magnetischen Energie geht Gans von der Formel (Gl. 6, S. 123)

$$T = \frac{1}{8\pi}\int h^2\,ds = \sum_{i=1}^{n}\frac{1}{8\pi}\int h_i^2\,ds + \sum_{i=1}^{n}\frac{1}{8\pi}\int h_i(h-h_i)\,ds$$

aus. Hier ist

$$h = \sum_{i=1}^{n} h_i$$

die Feldstärke im ganzen Felde. Zunächst führt er die geeigneten Vektorpotentiale ein, und leitet durch partielle Integration die Gleichung

$$T = \sum_{i=1}^{n} T_i + \tfrac{1}{2}\sum_{i=1}^{n}(h_i' m_i)$$

ab, worin m_i das magnetische Moment des i-ten Magnetons ist; T_i die vom i-ten Magneton selbst erzeugte Energie, definiert durch die Gleichung

$$T_i = \frac{1}{8\pi}\int h_i^2\, ds$$

und h_i' das von den übrigen Magnetonen am Orte des i-ten erzeugte Magnetfeld.

Dann S. 155 definiert Gans zum erstenmal die „äußere" Feldstärke H; sie ist die Feldstärke h_i', wenn so wenige Magnetonen in der Volumeinheit sind, daß die molekularen magnetischen Felder unberücksichtigt bleiben können. In diesem Falle ist

$$H = h_i' = h - h_i,$$

worin $h = \sum_{i=1}^{n} h_i$; und deshalb ist auch

$$T = \sum_{i=1}^{n} T_i + \tfrac{1}{2}\sum_{i=1}^{n}(H m_i).$$

Aber in seiner nächsten Gleichung (Gl. 12', S. 155) schreibt Gans

$$T = \sum_{i=1}^{n} T_i + \tfrac{1}{2}(H\sum_{i=1}^{n} m_i),$$

welche nur eine Folge der vorgehenden Gleichung ist, wenn H überall im Felde denselben konstanten Wert hat. Es ist aber ganz und gar unmöglich, diese Bedingung zu realisieren, wenn die Magnetonen selbst die einzige Ursache des Feldes sind.

Später, S. 156, leitet er eine ganz neue Definition der Feldstärke H ein. Sie ist jetzt erzeugt, nicht von den Magnetonen selbst, aber von einem Massensystem — „etwa einer geladenen, rotierenden, makroskopischen Kugel". Wie kann eine solche Definition mit der durch die Gleichungen

$$H = h - h_i, \qquad h = \sum_{i=1}^{n} h_i$$

gegebenen gleichzeitig bestehen, selbst wenn man auch die molekularen Felder vernachlässigt? Sogar bei Gans kommt dieses neue und wirklich äußere Feld in seiner ersten Berechnung der ganzen Feldenergie nicht in Betracht. Gleich nach seiner Definition führt er aber die ganze Eigenenergie des neuen Feldes der Energie jedes einzelnen Magnetons zu!

Von der wechselseitigen Energie zwischen den Magnetonen und der geladenen Kugel sagt er überhaupt nichts. Er ist vielleicht immer noch von der in seinem Buche [1]) ausgesprochenen Meinung, daß die wechselseitige Energie zwischen Magneten und Stromkreisen Null ist. Woher stammen dann die wechselseitigen Kräfte?

II. In seiner Arbeit hat Gans nicht sehr eingehend die genaue Bedeutung seines Summenzeichens $\sum_{i=1}^{n}$ angegeben. Wenn er es zum erstenmal gebraucht, scheint es eine Summierung über alle Magnetonen im ganzen Felde zu sein, da die Feldstärke durch die Gleichung

$$h = \sum_{i=1}^{n} h_i$$

definiert ist. Um sein Argument mehr folgerichtig zu machen, müßte man die Summierung so einschränken, daß sie sich nur über die Magnetonen in einem Volumelement erstreckt; und dann muß man von Anfang an die für das Element äußere Feldstärke H einführen. Diese letzte setzt sich aus zwei Teilen zusammen; ein Teil hat seinen Ursprung in den übrigen Magnetonen außerhalb des Volumelements; der zweite Teil stellt die äußere magnetisierende Feldstärke dar. Beide Teile sind überall in dem kleinen Volumelement annähernd konstant und unbeeinflußt von dem darin induzierten Magnetismus. In diesem Falle ist

$$T = \frac{1}{8\pi}\int H^2 ds + \frac{1}{8\pi}\sum_{i=1}^{n}\int (H h_i) ds + \frac{1}{8\pi}\int \Big(\sum_{i=1}^{n} h_i\Big)^2 ds,$$

und wenn so wenige Magnetonen in der Volumeinheit sind, daß ihre wechselseitige magnetische Energie unberücksichtigt bleiben kann, stellt das letzte Glied die eigentliche Energie $\left(\sum_{i=1}^{n} T_i\right)$ der einzelnen Magnetonen dar.

---

1) „Einführung in die Theorie des Magnetismus", S. 92. Der hierin gegebene Beweis dieses Satzes geht von einer Annahme aus, die sein Endresultat implizit enthält.

III. Mit der Formel für die ganze Energie

$$T = \sum_{i=1}^{n} T_i + \frac{1}{2}\left(H, \sum_{i=1}^{n} m_i\right)$$

leitet Gans eine korrespondierende Formel (Gl. 19′, S. 155) für die Energievariationen ab

$$\delta T = \sum_{i=1}^{n} \delta T_i + \left(H \sum_{i=1}^{n} \delta m_i\right).$$

In dieser Ableitung nimmt er die Formel

$$\left(H \sum_{i=1}^{n} \delta m_i\right) = \left(\delta H \sum_{i=1}^{n} m_i\right)$$

an, um den in seiner ersten Formel eintretenden Faktor $^1/_2$ wegzuschaffen. In den späteren Entwicklungen sind aber alle Variationen der äußeren Feldstärke ausgeschlossen, so daß der unpassende Faktor noch immer da sein müßte.

Wenn man nun die modifizierte Gleichung im obigen Abschnitt (II) braucht, kommt man zu der richtigen Gleichung beim Festhalten der äußeren Feldstärke; dann ist aber die Gleichung der Energievariationen ganz unnötig.

IV. Zur Berechnung der Verteilungsfunktion, welche die Orientierung der Magnetonen bestimmt, führt Gans in der Energie T „die Eulerschen Winkel ε, ψ, φ ein, wenn ε die Neigung der Figurenachse gegen die im Raume feste Richtung die zugleich die Richtung des Feldes H sein soll, ψ die sogenannte Länge der Knotenlinie, φ den Azimutwinkel des ‚Kreisels' bedeutet". „T setzt sich dann für jedes Magneton aus zwei Termen additiv zusammen, von denen der erste T_i die Eigenenergie, die zweite $T_{0i} = \frac{1}{2}(H m_i)$ die wechselseitige Energie zwischen Magneton und äußerem Magnetfelde bedeutet."

Für das erste Magneton nimmt Gans die Gleichung (Gl. 25, S. 156)

$$2(T_1 + T_{01}) = A(\dot{\varepsilon}^2 + \dot{\psi}^2 \sin^2 \varepsilon) + C(\dot{\varphi} + \dot{\psi}\cos\varepsilon)^2 + b H[A\dot{\psi}\sin^2\varepsilon + C(\dot{\varphi} + \dot{\psi}\cos\varepsilon)\cos\varepsilon]$$

an. Dazu führt er dann auch die ganze Eigenenergie des äußeren Feldes ein, die durch die Gleichung

$$2T_0 = \alpha H^2$$

definiert ist, als ob die anderen Magnetonen nichts mit dem äußeren Felde zu tun hätten.

Zunächst (S. 157) leitet er die in der statistischen Mechanik gebrauchten Impulse in der folgenden Form

$$E = A\dot{\varepsilon},$$
$$\Psi = A\dot{\psi}\sin^2\varepsilon + C(\dot{\varphi} + \dot{\psi}\cos\varepsilon)\cos\varepsilon + bH(A\sin^2\varepsilon + C\cos^2\varepsilon),$$
$$\Phi = C(\dot{\varphi} + \dot{\psi}\cos\varepsilon) + bHC\cos\varepsilon,$$
$$H = \alpha H + b[A\sin^2\varepsilon\,\dot{\psi} + C(\dot{\varphi} + \dot{\psi}\cos\varepsilon)\cos\varepsilon]$$

ab. Hier ist noch ein unpassender Faktor aus einem unerwähnten Grunde fortgelassen. Jedes Glied, das den in T eintretenden Produktgliedern entspringt, sollte nämlich den Faktor $^1/_2$ haben. Dieser Fehler ist in den weiteren Entwicklungen wichtig, da der Faktor $^1/_2$ bis zuletzt in allen Produktgliedern bleibt, so daß die Endformel nicht mehr in Einklang mit dem Resultat der Langevinschen Theorie steht, wenn man diese als einen speziellen Fall der allgemeinen Theorie annimmt. Wenn man die für T korrekte Formel braucht, kommt man zu einem passenderen Ausdruck für die Verteilungsfunktion. Aber ehe die Betrachtung zu Ende ist, stößt man gegen eine viel wichtigere Schwierigkeit.

V. Nachdem er den letzten Impulsausdruck in der Form

$$H = \alpha H + b[A\sin^2\varepsilon\,\dot{\psi} + C(\dot{\varphi} + \dot{\psi}\cos\varepsilon)\cos\varepsilon]$$

berechnet hat, vernachlässigt Gans die letzten Glieder, da das äußere Feld konstant sein muß. Diese Glieder sind aber von derselben Größenordnung wie alle anderen, die noch beibehalten sind, und sie haben außerdem einen von Grund aus wichtigen Einfluß auf die weitere Interpretation des Energieausdrucks. Die korrekte Formel für H gibt in der Tat

$$2T = A(\dot{\varepsilon}^2 + \dot{\psi}^2\sin^2\varepsilon) + C(\dot{\varphi} + \dot{\psi}\cos\varepsilon)^2 + \frac{1}{\alpha}H^2 - \frac{b^2}{\alpha}[A\dot{\psi}\sin^2\varepsilon + C(\dot{\psi}\cos\varepsilon + \dot{\varphi})\cos\varepsilon]^2,$$

und wenn H annähernd konstant bleibt, ist auch der wesentliche Teil von T gleich dem Ausdruck

$$W = \frac{1}{2}A(\dot{\varepsilon}^2 + \dot{\psi}^2\sin^2\varepsilon) + \frac{1}{2}C(\dot{\varphi} + \dot{\psi}\cos\varepsilon)^2 - \frac{b^2}{2\alpha}[A\dot{\psi}\sin^2\varepsilon + C(\dot{\psi}\cos\varepsilon + \dot{\varphi})\cos\varepsilon]^2.$$

Diese Form für W ist aber weit entfernt von der Ganschen und sie führt zu ganz anderen Ausdrücken für die Hauptkoeffizienten der Theorie.

Es ist vielleicht schwer, zwischen den beiden Formeln — meiner und der Ganschen — zu unterscheiden; aber glücklicherweise ist das nicht nötig. Keine von den beiden stellt einen Energietypus dar, der während des gegenseitigen Zusammenstoßens der Magnetonen eigentlich erhalten wird, welches eine notwendige Bedingung für die Brauchbarkeit des Typus in einer statistischen Theorie bildet. Die Eigenenergie

$$W_1 = \frac{1}{2} A (i^2 + \psi^2 \sin^2 \varepsilon) + \frac{1}{2} C (\dot{\varphi} + \dot{\psi} \cos \varepsilon)^2$$

der Magnetonen selbst ist allein durch ihre Bewegungen und Zusammenstöße unbeeinflußt. Diese Formel, in der Ganschen Theorie gebraucht, führt aber auf ein Nullresultat für die Suszeptibilität.

Ich habe jetzt vielleicht genug gesagt, um zu zeigen, daß die Gansche Abhandlung eine Reihe von Fehlern enthält. Seine Theorie, natürlich in einer umgestalteten Form, kann man doch noch beibehalten; aber die korrekte Formulierung muß man auf ganz anderen Wegen suchen, so daß sie besser in eine zusammenfassende Abhandlung über die ganze Theorie paßt.

Cardiff, Oktober 1924.

(Eingegangen 1. November 1924.)

4. *Die Farbe des Meeres; von Was. Shoulejkin.*

(Zu der Arbeit von R. Gans, Ann. d. Phys. 75. S. 1. 1924.)

Es ist nicht wunderbar, daß Hr. R. Gans meine Mitteilung über die Farbe des Meeres in der Russischen Zeitschrift[1]) nicht gelesen hat, obwohl diese Mitteilung noch früher als die von Raman erschienen ist.

Es wundert mich aber sehr, daß er in Amerika wohnend, meine Mitteilung „On the Color of the Sea“ in der Physical Review[2]) nicht bemerkte.

Er konnte dort sehen, daß ich einen ausreichend genauen Ausdruck für die Intensität der diffusen inneren Strahlung bekomme, die aus den Meerestiefen kommt; wobei ich weder die primäre noch sekundäre usw. Zerstreuung in Betracht ziehe. Deswegen mache ich nicht die Fehler, die von Raman gemacht sind.

Ich untersuche auch das Licht, das von der Wasseroberfläche reflektiert wird und ich zeige, wie es die Meeresfarbe in verschiedenen Fällen verändert.

Ich erreiche das mit ganz einfachen Methoden, die dem Bilde eine gewisse Anschaulichkeit geben und die Verknüpfung mit verschiedenen ozeanographischen Messungen, z. B. solchen mit der Secchischeibe, erlauben.

Meine Theorie ermöglichte nach den ersten Laboratoriumsuntersuchungen auch viele Untersuchungen in Polarmeeren.[3]) Das kann aber, wie mir scheint, die Theorie von Hrn. Gans nicht leisten.

1) Was. Shoulejkin, Iswestija Fisitcheskogo Instituta 1922. (Eingegangen 26. November 1921.) Moskau.

2) Was. Shoulejkin, Physical Review 22. S. 85. 1923.

3) Eine Reihe von meinen Untersuchungen, die ich im Sommer und Herbst 1922 gemacht habe, sind jetzt im Physical Review 23. S. 744. 1924 gedruckt.

Erstens ist es ganz zweifellos, daß der größte Teil von der austretenden Strahlung seine Ursache in der Primärzerstreuung hat.

Es muß deshalb die Ganssche Hauptformel

$$R = 0{,}08917 \frac{h}{h+K} J_0$$

eine hinreichende Näherung sogar für die Grenze $\frac{h}{h+K} = 1$ bilden. Sie gibt aber in diesem Falle $R = 0{,}08917\, J_0$, während sie in Wirklichkeit *beinahe* $R = \frac{1}{2} J_0$ oder $\frac{1}{3} J_0$ sein müßte.

Ich denke, daß hier keine strengen Rechnungen der sekundären usw. Zerstreuungen helfen können, sogar wenn der Verfasser seine komplizierten Rechnungen (S. 15 ff.) zu Ende führen würde.

Zum Schluß will ich noch bemerken, daß ich in meiner oben genannten Arbeit keine besondere Sorge trug, meine Ausdrücke ganz präzis zu machen; das ist ja schon deshalb ziellos, weil es in der Natur niemals eine vollständige Molekularzerstreuung im Meerwasser gibt. Die größeren Teilchen, die in der Wasserschicht schwimmen, haben auf die Meerfarbe einen gewissen Einfluß, wie ich es entgegen Raman und Ramanathan gezeigt habe. Das macht aber die Aufgabe viel schwerer und erlaubt sie nur annähernd zu lösen.

Eine strengere Lösung der allgemeinen Probleme hat unter meiner Anregung Hr. G. Gamburzew gemacht.[1]) Sein strenger Ausdruck für die Intensität der inneren diffusen Strahlung unterscheidet sich von dem meinen nur wenig.

Moskau, Physikal. Abteilung vom Wissenschaftl. Institut,
19. Oktober 1924.

---

1) G. Gamburzew, Zeitschr. Russ. Phys. Chem. Ges. 52. S. 225. 1924.

(Eingegangen 3. November 1924.)

5. *Über den elektrischen Funken. II. Teil: Experimentelle Untersuchungen über Funkenverzögerung und Funkenbildung;* von *P. O. Pedersen.*

(Hierzu Tafel III bis IX.)

Einleitung.

Nach der Ankündigung im ersten Teile[1]) dieser Arbeit sollte der zweite Teil theoretische Betrachtungen über die Entstehungsweise der Funken bringen. Es hat sich aber inzwischen gezeigt, daß zur Aufstellung einer neuen Funkentheorie, über welche an anderer Stelle einige vorläufige Andeutungen zu finden sind[2]), noch weitere Versuche nötig waren, um gewisse grundlegende Fragen betreffend die Entstehungsweise der Funken klarzulegen. Da diese Versuche recht umfangreich geworden sind, hielten wir es für das richtigste, die Ergebnisse in einer besonderen Arbeit zusammenzustellen.

1. Funkenverzögerung in inhomogenen Feldern. Die Abhängigkeit der Minimalverzögerung von der Feldverteilung längs der Funkenbahn.

Es ist im ersten Teil gezeigt worden, daß die Funkenverzögerung außer vom Gase und Druck hauptsächlich nur von der Feldstärke abhängt und nur in geringem Maße oder gar nicht von der Funkenlänge, wenigstens wenn die Feldstärke längs der ganzen Funkenbahn ungefähr denselben Wert hat. Die nächste Frage ist nun die, ob die Feldstärke überall längs der Funkenbahn dieselbe Rolle spielt, oder ob es nur auf die Feldstärke an gewissen Punkten der Bahn — z. B. an der Anode oder Kathode — ankommt. Die früheren Versuche,

1) P. O. Pedersen, Über den elektrischen Funken, I., Ann. d. Phys. 71, S. 317—376. 1923.

2) „Förhandlingar vid andre nordiska elektroteknikermötet i Göteborg 1923.“ Teknisk Tidskrift, Häft 40. S. 174—184. Stockholm 1923.

die den großen Einfluß der Oberflächenbeschaffenheit von Kathode und Anode gezeigt haben, konnten darauf hindeuten, daß der Wert der Feldstärke entweder an der Kathode oder an der Anode oder an beiden der entscheidende war. Um diese Frage klarzustellen, haben wir die im folgenden beschriebene Versuchsreihe angestellt, wobei das in Fig. 1 dargestellte Elektrodenpaar verwendet wurde.

Die Funkenentladung geht in dem Glasrohr G (Fig. 1a) vor sich, das mit seinen Enden in den zylindrischen Messing-

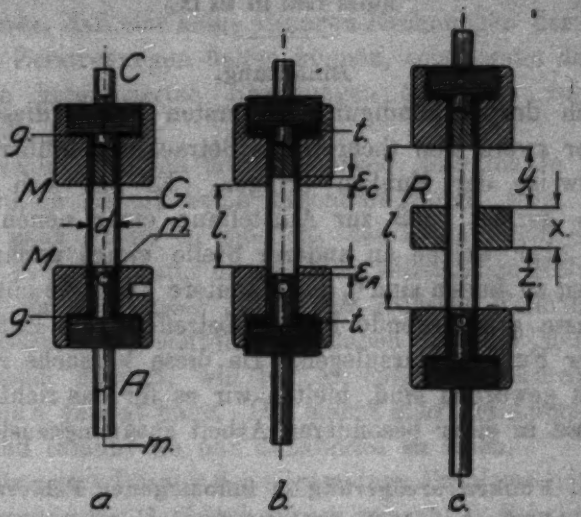


Fig. 1. Elektrodenpaar. C Kathode. A Anode. Funkenlänge $l + (\varepsilon_C + \varepsilon_A)$. Innerer Durchmesser des Rohres $d = 6$ mm.

büchsen M festgekittet ist, an deren anderen Enden die Elektroden C und A selbst festgeschraubt sind. Diese sind auch aus Messing und enden in Zylinderstücken, die mit ganz geringem Spielraum in die Glasröhre passen. Die aktiven Teile der Elektroden werden auf diese Weise durch die einander zugekehrten ebenen Endflächen im Rohre gebildet und die Größenverhältnisse sind so bemessen, daß diese Endflächen genau in eine Ebene mit den einander gegenüberstehenden Endflächen der Zylinder M (Fig. 1a) gebracht werden können. Das Feld bleibt in diesem Falle sehr nahe konstant längs der ganzen Funkenbahn. Der Funkenraum (Inneres des Glasrohrs) ist gegen die umgebende Luft durch die Gummischeibe g ab-

gedichtet und kann durch den Kanal *mm* in der Anode ausgepumpt werden.

Mit Hilfe dieses Apparates kann man die Abhängigkeit der Funkenverzögerung τ vom Luftdruck p im Funkenraum bestimmen, indem man die Länge L des Primärfunkens und die Länge l des untersuchten Funkens konstant hält. Man erhält aber nur dann regelmäßige, konstante Ergebnisse, wenn man alle Ladungen der Glaswände vor jeder neuen Entladung sorgfältig entfernt, was am besten mit einem reinen, mit reinem Äther befeuchteten Gazeläppchen geschieht. Eine solche Reinigung hat bei den im folgenden beschriebenen Versuchen stattgefunden.

Wird die Kathode „rein" gehalten, so bekommt man (τ_{min}, p)-Kurven, die den im I. Teil, Fig. 14 dargestellten völlig entsprechen. Unter „rein" wird in Übereinstimmung mit § 4, I. Teil dabei verstanden, daß die aktiven Endflächen der Elektroden sorgfältig mit vollkommen reinem Karborundpapier geputzt sind.

Bei diesen Versuchen war, wie gesagt, die Feldstärke über der ganzen Funkenbahn sehr nahe dieselbe. Die entsprechende Minimalverzögerung — also die Verzögerung bei reiner Kathode — sei in folgendem mit τ_{min} bezeichnet. Wir gingen zunächst dazu über, den Einfluß einer Inhomogenität des Feldes zu untersuchen, indem wir die Feldverteilung änderten und dabei den Luftdruck p, den Abstand l zwischen den Zylindern M und die Primärfunkenlänge L konstant hielten.

Die erste der zur Hervorbringung einer Feldinhomogenität benutzten Methoden ist in Fig. 1 b dargestellt und besteht darin, daß die Kathode oder Anode um ein Stück s_0 oder s_A gegen die Endflächen der Metallzylinder M zurückgeschoben wird. Dadurch wird die Feldintensität an der betreffenden Elektrodenoberfläche vermindert und zwar um so mehr, je größer s im Verhältnis zu dem Rohrdurchmesser d ist. Das Ergebnis einer solchen Versuchsreihe ist in Fig. 2 und 3 gezeigt.

In Fig. 2 gibt die ausgezogene Kurve $a\,b$ die Abhängigkeit der Verzögerung τ von der Verschiebungsstrecke s_A an, unter der Voraussetzung, daß die Kathode rein und *nicht* zurückgeschoben ist $(s_0 = 0)$. Man sieht, daß die Funkenverzögerung in diesem Falle praktisch ganz unabhängig von der Anoden-

verschiebung, d. h. unabhängig von der Feldintensität auf der Anodenoberfläche ist.

Entsprechend zeigt die ausgezogene Kurve $a\,b\,c$ in Fig. 8 die Abhängigkeit der Verzögerung von der Kathodenverschiebung s_C unter der Voraussetzung, daß beide, Kathode und Anode, rein sind und daß die letztere nicht verschoben ist ($s_A = 0$). Es geht daraus hervor, daß die Funkenverzögerung

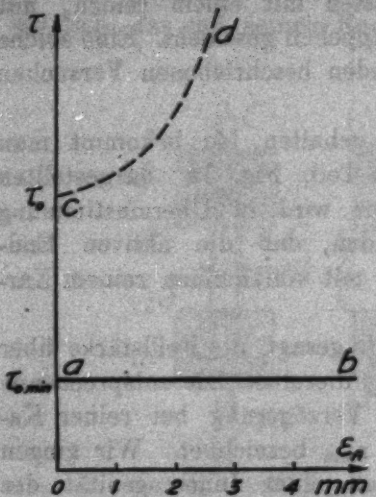


Fig. 2. Schematische Darstellung der Abhängigkeit der Verzögerung von der Rückwärtsverschiebung der Anode s_A. Die Kurve *ab* gilt für eine reine Kathode in Normalstellung ($s_C = 0$) ($l = 20$ mm). Kurve *cd* für eine Kathode, die entweder fettig oder nach rückwärts verschoben oder beides ist.

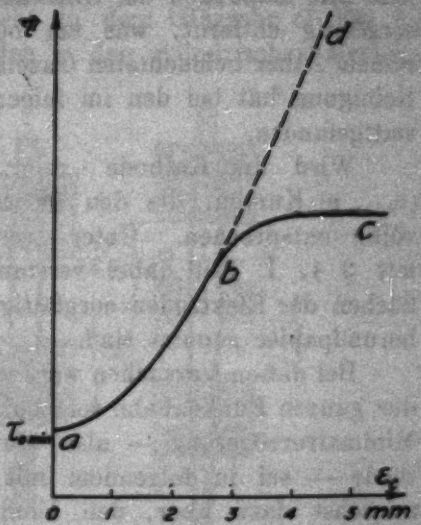


Fig. 3. Schematische Darstellung der Abhängigkeit der Verzögerung von der Rückwärtsverschiebung der Kathode s_C. Kurve *abc* gilt für eine reine Kathode und eine reine Anode in Normalstellung ($s_A = 0$) ($l = 20$ mm). Kurve *abd* für eine Anode, die entweder fettig oder stark nach rückwärts verschoben oder beides ist.

stark mit zunehmender Rückwärtsverschiebung der Kathode anwächst, also mit abnehmender Feldstärke an ihrer Endfläche.

Bei dem vorhergehenden Versuche war die Kathode rein und nur die eine Elektrode wurde nach rückwärts verschoben; ist dies nicht der Fall, so ändert sich das Verhalten ein wenig. Wenn die Kathode entweder fettig ist oder stark zurück-

geschoben oder beides, so ist die Verzögerung weit größer als $\tau_{0\,\min}$ (vgl. Fig. 2) und ist außerdem in hohem Grade von der Anodenstellung abhängig, indem sie dann, wie Kurve *c d* andeutet, stark mit s_A anwächst, also mit abnehmender Feldstärke an der Anode.

Wenn aber die Kathode rein ist, so ist es von keinerlei Einfluß auf die Verzögerung, ob die Anode rein oder fettig oder nach rückwärts verschoben ist, so lange die Rückwärtsverschiebung der Kathode nur gering ist. Für große Werte von s_C bleibt τ dagegen, wie Fig. 3, Kurve *b d* zeigt, viel größer als sie sein würde, wenn die Anode rein und $s_A = 0$ wäre.

Ein Vergleich zwischen den eben angeführten und den im I. Teil gebrachten Ergebnissen zeigt, daß die Rückwärtsverschiebung der Elektroden denselben Einfluß auf die Funkenverzögerung hat wie eine Verunreinigung derselben.

Diese Versuche deuten stark darauf hin, daß bei reiner Kathode das Feld an der Kathode das entscheidende ist. Ist dagegen die Kathode fettig oder nach rückwärts verschoben, so ist es besonders das Feld an der Anode, das eine Rolle spielt. Um dieses Verhalten noch besser zu beleuchten, haben wir folgende Versuchsreihe angestellt.

Über das Glasrohr wurde ein Messingring von der Länge x geschoben. Der Abstand des Ringes von Kathode und Anode werde mit y, bzw. z bezeichnet ($x + y + z = l$) (vgl. Fig. 1c). Beide, Kathode sowie Anode, befinden sich in ihrer normalen Stellung ($s_C = 0$, $s_A = 0$). Wir gingen nun daran, zu untersuchen, welchen Einfluß die Länge und Lage des Ringes auf die Funkenverzögerung hat. Luftdruck p sowohl als die Funkenlänge l wurden dabei konstant gehalten und Kathode wie Anode waren rein.

Zuerst befestigten wir den Ring auf der Mitte des Rohres, so daß $y = z$ war, und variierten nur seine Länge. Das Ergebnis einer solchen Versuchsreihe zeigt die ausgezogene Kurve in Fig. 4. Es waren hier $l = 4$ mm und $p = 5$ mm Hg, während die Ringlänge zwischen 0 und 30 mm variierte. Die Primärfunkenlänge war 4 mm. Bei dieser Anordnung wird die Feldstärke an der Rohrmitte vermindert und an beiden Enden, also an Kathode und Anode, im selben Maße erhöht. Aus Fig. 4 sieht man, daß die Verzögerung dadurch sehr be-

deutend verkleinert wird, denn für $x = 0$ (ohne Ring) war $\tau_0 = 7{,}4 \times 10^{-8}$ Sek., dagegen für $x = 30$ mm war τ_0 nur $2{,}3 \times 10^{-8}$ Sek. (Aus den bei der $[\tau_0, x]$-Kurve eingezeichneten Punkten kann man die Genauigkeit ersehen, mit welcher die Messungen ausgeführt wurden.) Zum Vergleiche gibt die punktierte Linie den ungefähren Verlauf an, den die Verzögerung in dem Falle genommen hätte, daß l entsprechend der Ringlänge abgenommen hätte, also bis zu dem Werte $(l - x)$. Man sieht aus Fig. 4, daß diese letzte Kurve — selbstverständlich —

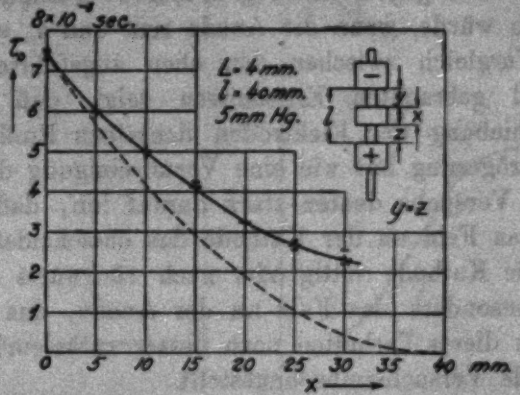


Fig. 4. Die ausgezogene Kurve gibt die Abhängigkeit der Verzögerung von der Ringlänge x unter der Voraussetzung, daß der Ring in der Mitte zwischen Kathode und Anode angebracht ist. Die punktierte Kurve zeigt die Verzögerung unter der Voraussetzung, daß die Funkenlänge l bis auf $(l - x)$ verkleinert wird.

tiefer liegt als die mit Benutzung des Ringes aufgenommene (τ, x)-Kurve.

In den eben beschriebenen Versuchen ist die Feldstärke in der Rohrmitte kleiner und nimmt an der Kathode und Anode zu. Weiter untersuchten wir den Einfluß der Ringstellung bei konstant gehaltener Ringlänge. Es zeigte sich, daß τ unabhängig von der Ringstellung auf dem Rohre ist, so lange der Abstand y zwischen Ring und Kathode nicht unter 2—3 mm ist. Wird der Ring noch näher an die Kathode gerückt, so steigt die Funkenverzögerung sehr stark an, wie das in der ausgezogenen Kurve Fig. 5 angedeutet ist. Ist die Anode fettig, so wächst, wie die punktierte Linie in derselben Figur zeigt, die Funkenverzögerung noch stärker, falls der

Ring genügend nahe an der Kathode liegt. Das Ansteigen der Funkenverzögerung bei ganz dichtem Anrücken des Ringes an die Kathode wird ohne Zweifel dadurch verursacht, daß die Feldstärke an der Kathode sehr herunter geht, wenn der Ring nahe bei ihr liegt.

Die beschriebenen Versuche wurden nicht nur bei verhältnismäßig niedrigem Drucke gemacht, sondern es wurden auch Kontrollmessungen für $p = 200$ mm Hg ausgeführt und diese zeigten, daß der Verlauf der Abhängigkeit der Verzögerung von der Feldverteilung bei höherem Drucke im wesentlichen derselbe ist.

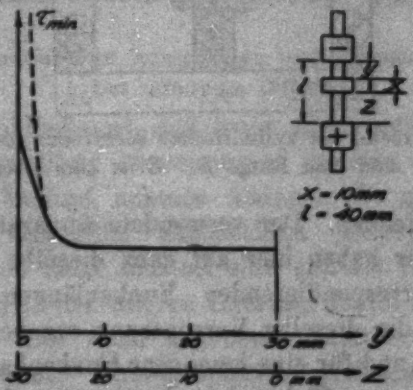


Fig. 5. Die Abhängigkeit der Verzögerung von der Ringstellung. Die ausgezogene Kurve gilt für eine reine Anode, die punktierte für eine fettige.

Diese Versuche zeigen deutlich, daß die Funkenverzögerung bei ebener oder schwach gekrümmter Kathode und Anode in erster Linie von der Feldstärke an den Elektroden abhängig ist und nur in geringem Maße von der Feldstärke längs der übrigen Funkenbahn. Ist die Kathode rein, so ist sogar nur die Feldstärke in *ihrer* Nähe entscheidend, während die Feldstärke an der Anode ohne Bedeutung ist.

Es geht ohne weiteres daraus hervor, daß bei reiner — flacher oder schwach gekrümmter — Kathode die Verzögerung um so kleiner ist, je größer die Feldstärke an der Kathode ist. Über Abweichungen von dieser Regel bei sehr kleinem Gasdruck vgl. unten, Abschnitt 8.

In den vorstehenden Versuchen war das Feld an der

Kathode und Anode einigermaßen homogen, da Kathode und Anode beide eben waren. Nehmen wir nun aber Elektrodenformen mit stark divergierendem Feld, wie z. B. Spitzen oder dünne Drähte, so ist das Verhalten ein ganz anderes. Für Spitzen wurde dasselbe schon im I. Teil untersucht, aber wir hielten es für gut, die Untersuchungen auf zylindrische Funkenstrecken mit einem verhältnismäßig engen inneren

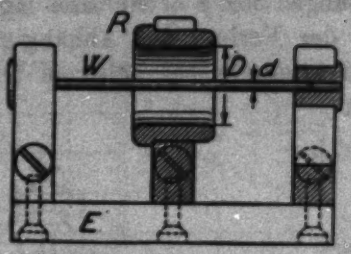


Fig. 6. Funkenstrecke mit zylindrischen Elektroden, bestehend aus dem Drahte *W* und dem Ringe *R*. *E* ist eine Ebonitplatte.

Zylinder auszudehnen. Der verwendete Apparat ist aus Fig. 6 ersichtlich. Wir haben hier auf ganz dieselbe Weise wie im I. Teil die korrespondierenden Funkenlängen — d. h. die Funkenlängen, die dieselbe Verzögerung ergeben — für diese Funkenbahn (l_2) und für eine homogene Funkenbahn (l_1) zwischen zwei kugelförmigen Elektroden bestimmt. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt,

Tabelle 1.

Verhältnis der korrespondierenden Funkenlängen in homogenen (l_1) und inhomogenen (l_2) Feldern.

Homogenes Feld		Inhomogenes Feld		l_2/l_1	
Kathode	Anode	Kathode	Anode		
Kugel	Kugel	Nadelspitze	Nadelspitze	1,34	Vgl. I. Teil
„	„	Kugel	Nadelspitze	1,33	
„	„	Konus	Konus	1,31	
„	„	Kugel	Konus	1,23	
„	„	Nadelspitze	Kugel	1,08	
„	„	Konus	Kugel	1,04	
„	„	Ring 20 mm	Inn. Zylinder 2 mm	1,32	
„	„	Ring 20 mm	Inn. Zylinder 5 mm	1,12	
„	„	Inn. Zylinder 2,0 mm	Ring 20 mm	1,06	
„	„	Inn. Zylinder 5 mm	Ring 20 mm	1,06	

wo wir zur besseren Übersicht auch einige von den bereits im ersten Teil gegebenen Zahlen noch einmal mit anführen.

Das im I. Teil gefundene Ergebnis, daß die Verzögerung am kleinsten ist, wenn die Elektrode mit dem kleinsten Krümmungsradius — bei der also das Feld am stärksten divergiert — als Anode dient, wird auch durch die mit zylinderförmigen Funkenbahnen vorgenommenen Versuche bestätigt. Die Erklärung dieses Ergebnisses, das in so scharfem Widerspruch zu den vorher für ebene oder schwach gekrümmte Elektroden gefundenen Ergebnissen zu stehen scheint, kann erst zusammen mit der Entwicklung der Theorie der Funkenbildung in schnell anwachsenden Feldern gegeben werden.

2. Die Funkenbahn in homogenen und inhomogenen Feldern bei höherem Drucke.

Es ist wohlbekannt, daß lange elektrische Funken in der Regel nicht gradlinig überspringen, sondern einen recht unregelmäßigen Verlauf nehmen können. Es genügt, in dieser Hinsicht auf den Blitz hinzuweisen. Selbst für sehr viel kürzere Funken zeigt sich oft eine gewisse Diskontinuität im Aussehen, und in der älteren Literatur findet man solche Fälle beschrieben.[1]) Die dazu gegebenen Erläuterungen sind aber recht unbestimmt. Photographische Aufnahmen von relativ kurzen Funken in ungefähr homogenen Feldern, die deutliche Diskontinuitäten zeigen, sind uns nicht bekannt.

Da uns inzwischen unsere Betrachtungen über die Entstehungsweise der Funken zu dem Resultate geführt hatte,

---

1) So sagt M. Faraday, Experimental Researches in Electricity (1838) Nr. 1422: „... die Funken ... zeigen in ihrem Verlaufe oft schwache oder dunkle Stellen, wenn die durchgehende Elektrizitätsmenge nicht groß ist.“ In diesem Zusammenhange kann auch A. Töpler angeführt werden: Optische Studien nach der Methode der Schlierenbeobachtung, Pogg. Ann. 134. S. 198 u. f., 1868, worin gezeigt wird, daß der von den Funken erwärmte Luftkanal sogleich nach der Funkenbildung keinen regelmäßigen, glatten Verlauf hat. Vgl. die untenstehenden 2 Fig. A und B, wobei A dem Zustande von 0,00012 Sek. und Bungefähr 0,0002 Sek. nach der Funkenbildung entspricht.

Fig. A.

Fig. B.

daß der Funken eine gewisse Neigung zu „Seitensprüngen" haben muß, derart, daß die Funkenbahn aus einer Reihe paralleler, hintereinanderliegender, aber ein wenig gegeneinander verschobener Elemente besteht, hielten wir es für das richtigste, eine Reihe von Funkenbildern aufzunehmen, um dies und andere Fragen klarzustellen. In erster Linie interessierte uns die Funkenbildung bei schnell entstehenden starken Feldern und in der Regel benutzten wir dazu die in Fig. 7 skizzierte Anordnung, wenn nicht ausdrücklich etwas anderes angegeben ist. L ist der Primärfunke, l der untersuchte (photographierte) Funke. Wenn nicht anders bemerkt wird, sind die Elektroden rein, vgl. I. Teil, § 4.

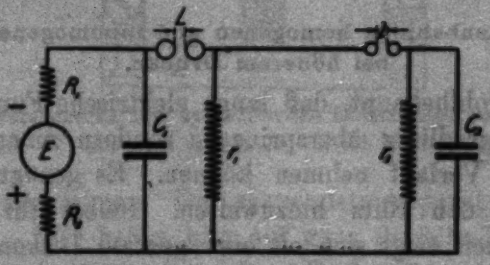


Fig. 7. Schaltungs-Schema der Versuchsanordnung, wie sie zur Aufnahme der Bilder auf Tafel III—VI und VIII—IX benutzt wurde. R_1, R_2, r_1 und r_2 sind sehr große Widerstände von mehreren Megohm (Griffel). Kapazität von C_1 ca. 2000 cm; Kapazität von C_2 in der Regel nur einige wenige Centimeter.

Hat der Kondensator C_2 in Fig. 7 eine Kapazität von einigen 100 cm oder darüber, so erhält man sehr lichtstarke Funken von dem in Taf. III, 14 dargestellten Aussehen, die nicht ganz gradlinig von einer Elektrode zur andern gehen, bei denen aber alle Einzelheiten verwischt sind wegen der verhältnismäßig großen durchgehenden Elektrizitätsmenge, wodurch der Funke eigentlich in den Bogenzustand übergeht. Ausnahmsweise kann man auch auf diesem Wege Funken erhalten, die deutlich erkennen lassen, daß die Funkenbahn einen sehr unregelmäßigen Verlauf haben kann, wie es Taf. III, 15 zeigt, aber feinere Einzelheiten kann man so nicht feststellen. Dazu ist es notwendig, daß man den Kondensator C_2 sehr klein macht, so daß seine Kapazität nur einige wenige Zentimeter beträgt. Hierdurch wird die im Funken übergehende Elektri-

zitätsmenge beschränkt und man vermeidet die durch Bogenbildung verursachte Verwischung der Diskontinuitäten; allerdings wird gleichzeitig der Funke sehr lichtschwach, so daß man ein sehr lichtstarkes Objektiv zum Photographieren benutzen muß. Wir haben ein Zeißobjektiv — „Triplet“ — 1 : 4,8; $F = 50$ cm benutzt.

Taf. III, 1—13 zeigen eine Reihe solcher Aufnahmen bei wachsender Länge des untersuchten Funkens. Es ist daraus zu ersehen, daß die Funkenbahn teils sehr regelmäßig und glatt verläuft, — wie bei Taf. III, 1, 2, 10, 11 und 13 — teils unregelmäßig und gekrümmt, — wie bei Taf. III, 4, 5, 6, 8 und teilweise bei 12. Allen Bildern gemeinsam ist, daß unmittelbar an der Kathode die Lichtstärke am größten, die „Dicke“ dagegen oft am geringsten ist, wie es am deutlichsten Taf. III, 10 und 11 zeigen.

Es ist indessen möglich, noch schärfere Diskontinuitäten in Funkenbildern zu erhalten, wie aus den Figuren in Taf. III hervorgeht.[1]) Es zeigt sich nämlich, daß die Funkenbahn, sowohl was Verlauf als was Lichtstärke angeht, sehr scharf begrenzte Diskontinuitäten aufweisen kann, vgl. Taf. IV, 2—7, 9—10, 13—14 und 16. Aber manchmal können auch ein oder mehrere gleichzeitige ganz „weich“ und glatt verlaufende Entladungen eintreten, wie z. B. Taf. IV, 8. War die Länge des untersuchten Funkens angenähert die längste erreichbare, so hatte die Funkenbahn in der Regel einen recht kontinuierlichen Verlauf und war oft von einer leuchtenden Hülle umgeben, vgl. Taf. IV, 11. Oft zeigte die Funkenbahn eine ausgesprochene Diskontinuität in der Nähe der Kathode, wie auf Taf. IV, 1 und 4. In fast allen Fällen, wo der Funke Seitensprünge macht, ist das Verbindungsstück zwischen den verschobenen Teilen lichtschwächer als dies selbst, vgl. z. B. Taf. IV, 10 und 13.

Wir haben ferner untersucht, ob die Diskontinuitäten im Funken nur bei Drucken vorkommen, die in der Nähe des Atmosphärendrucks liegen, indem wir einige Funkenaufnahmen bei Drücken machten, die bedeutend niedriger und bei solchen, die etwas höher waren als Atmospärendruck. Es sieht zu-

1) Feinere Einzelheiten sind leider durch die Reproduktion verloren gegangen.

nächst so aus, als ob die Diskontinuitäten in der Nähe des Atmosphärendrucks ein Maximum haben; geht man bedeutend herunter, z. B. bis auf $p = 400$ mm Hg, so bleiben die Funken schwach und ohne scharfe Diskontinuitäten, so wie bei Taf. V, 1—6. Auch bei höherem Drucke bleibt das Aussehen der Funken recht kontinuierlich, was allerdings auch zum Teil daran liegt, daß die Lichtstärke so groß ist, daß die in diesem Falle in geringer Ausdehnung zu erwartenden Diskontinuitäten verschleiert werden. Beispiele für Funkenbilder bei höherem Drucke sind auf Taf. V, 18—25 gegeben.

Wir haben auch die Funkendiskontinuität in verschiedenen Luftarten untersucht, nämlich in Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Kohlensäure. Ein Teil dieser Aufnahmen zeigt Taf. VI. Während Wasserstoff bei Atmosphärendruck (Taf. VI, 1—5) wenig Neigung zu ausgesprochenen Diskontinuitäten zeigt, ist dies dagegen der Fall bei Drucken von 1,5—2 at. (Taf. VI, 6—12). In Kohlensäure gibt es sehr unregelmäßig verlaufende Funken (Taf. VI, 13—22), eine Wahrnehmung, die schon Faraday gemacht hat.[1])

Sauerstoff verhält sich in der Hauptsache wie atmosphärische Luft (Taf. VI, 23—26), während Stickstoff (Taf. VI, 27 bis 33) eine ausgeprägte Neigung zeigt, schwache, zerfließende Funken zu verursachen.

Zu diesen Versuchen wurden die im Handel erhältlichen, als technisch rein bezeichneten Luftarten benutzt.

Die bisher besprochenen Funken sind alle unter Einwirkung einer schnell anwachsenden Spannung entstanden. Für die Entwicklung unserer Ansicht über die Entstehungsweise der Funken kann es indessen auch von einigem Interesse sein, zu untersuchen, wie der Funke bei langsam anwachsender Spannung aussieht, wenn immer dafür Sorge getragen wird, daß die durch den Funken gehende Elektrizitätsmenge äußerst klein ist. Beispiele für solche Funken sind auf Taf. VII gegeben, die gleichzeitig ein Schema der Versuchsanordnung enthält. E ist eine Elektrisiermaschine, die direkt in Reihe geschaltet ist mit der untersuchten Funkenbahn, während die Zuleitung über sehr große Widerstände R_1

1) a. a. O. Nr. 1422.

und R_2 gehen. Die Elektrisiermaschine wird ganz langsam gedreht, so daß der Funke erst nach $^1/_2$—1 Minute zustande kommt.

Bei den Aufnahmen auf Taf. VII, 1—3 war der Kondensator C_1 weggelassen, es ist daher nicht ganz ausgeschlossen, daß die Spannung stoßweise anwuchs. In allen andern Fällen war C_1 angeschlossen und hatte bei Taf. VII, 4—10 und 13—17 eine Größe von 2000 cm, dagegen bei Taf. VII, 11—12 nur 15 cm. Bei der Aufnahme der zwei letzten Bilder war der Nebenschluß r_2 weggelassen, so daß der Strom vollständig aufhörte, sobald der Überschlag stattgefunden hatte. In allen anderen Fällen hatte r_2 eine Größe von ungefähr 10^7 Ω. Für 1—12 war $R_1 + R_2$ = ca. 2×10^7 Ω, während bei 13—17 $R_1 + R_2$ = ca. 10^8 Ω war.

Eine Betrachtung der Bilder auf Taf. VII zeigt, daß das langsame Anwachsen der Spannung einen gerade verlaufenden Funken gibt, ohne scharfen Knick und ohne plötzliche Intensitätsänderung. Doch ist der Funke auch in diesem Falle nicht ganz ohne unregelmäßige Krümmungen, vgl. Taf. VII, 2, 6, 7 und 8; ebenso kann die Lichtstärke längs der Funkenbahn sehr stark variieren, wie dies z. B. aus Taf. VII, 3, 6, 13 hervorgeht. In den Fällen, wo der Kondensator eine Kapazität von 2000 cm hatte, zeigt sich eine gewisse Neigung zur Bildung eines Lichtbündels an der Kathode; das ist der Fall bei 8, 10 und 17 auf Taf. VII. Unter denselben Verhältnissen finden sich einzelne Fälle, wo der „Funkendurchmesser" in der Nähe von der Anode bedeutend größer ist (vgl. Taf. VII, 9 und 10).

Bei allen den besprochenen Funkenbildern waren die Elektroden rein, aber wir haben außerdem noch eine Reihe von Funkenphotographien mit Elektroden aufgenommen, von denen eine oder beide verunreinigt waren. Einige dieser Bilder finden sich auf Taf. V und VIII, auf ersterer für p = 400 mm Hg, auf letzterer für p = 760 mm Hg. Die Verunreinigung bestand aus einer ganz dünnen Ölschicht und ist auf den Tafeln durch einen schwarzen Punkt rechts von dem betreffenden Elektrodenabbilde angemerkt. Man sieht aus den Bildern, daß man auch in diesem Falle schwache, gerade verlaufende und etwas zerfließende Funken erhalten kann, vgl.

Taf. V, 10, 12 und 17 und Taf. VIII, 15 und 28. Aber im allgemeinen ist der Funke ausgesprochen unregelmäßig und stark gekrümmt. Als besondere Eigentümlichkeit sei hervorgehoben, daß die Funkenbahn oft eine Strecke längs der Oberfläche der verunreinigten Kathode verläuft. Das ist der Fall bei 8, 14 und 15 Taf. V und bei 1—3, 7 und 23 Taf. VIII. Etwas entsprechendes findet an der Anode nicht statt. Selbst wenn der Fußpunkt des Funkens etwas seitwärts von der Funkenlinie liegt, wird die Verbindung zwischen beiden nicht längs der Anodenoberfläche hergestellt, sondern auf einer Linie, die schräg auf die Anode zuläuft, vgl. Taf. V, 11 und 14 und Taf. VIII, 9—11, 16 und 18.

Einige von diesen Besonderheiten im Aussehen des Funkens sollen im III. Teil ausführlicher behandelt werden.

3. Funkenbahn bei niedrigem Drucke.

Bei der Ausarbeitung einer Theorie der Funkenbildung unter Einwirkung schnell anwachsender Felder, die sich in Übereinstimmung mit den Versuchsergebnissen des I. Teiles bringen läßt, stießen wir auch auf die Frage nach dem Verlaufe und Aussehen des Funkens bei niedrigem Drucke. Die allgemeine Auffassung ist bekanntlich die, daß, wenn der Druck unter einen bestimmten von den Verhältnissen abhängigen Wert sinkt, der Funke einen längeren Weg sucht und zwar einen um so längeren, je niedriger der Druck ist. Nach Paschen[1]) ist nämlich die Funkenspannung V eine Funktion des Produktes $(p \cdot d)$, wo p der Luftdruck und d der Elektrodenabstand ist. Für kleine Werte von $(p \cdot d)$ hat die $(V, p \cdot d)$-Kurve nach den Messungen von Carr[2]) ungefähr den in Fig. 8 gezeigten Verlauf.

Die Funkenspannung nimmt mit dem Produkte $(p \cdot d)$ bis zu einem bestimmten kritischen Wert $(p \cdot d)_k$ ab; wenn $(p \cdot d)$ dann noch weiter sinkt, so wächst die Funkenspannung sehr stark. Voraussetzung dabei ist, daß die Funkenbildung in einem homogenen Felde vor sich geht, so daß die wirkliche Funkenlänge l und der Elektrodenabstand d gleich groß sind

1) F. Paschen, Wied. Ann. 37. 69—96. 1898.
2) W. R. Carr, Phil. Trans. Vol. 201. S. 403—433. 1903.

(vgl. Fig. 8, II). Hat der Funke bei Werten von $(p \cdot d)$, die unter $(p \cdot d)_m$ liegen, die Möglichkeit einen andern Weg einzuschlagen, so zeigt sich, daß sich die Funkenspannung auf V_{min} hält, selbst wenn das Produkt aus Luftdruck und Elektrodenabstand bedeutend tiefer als $(p \cdot d)_m$ liegt. Es zeigt sich, daß der Funke dann nicht mehr den kürzesten Weg zwischen den Elektroden wählt, sondern daß die wirkliche Funkenlänge l größer ist als der Elektrodenabstand d. Die Vorstellung liegt nahe, daß, wie es in Fig. 9 angedeutet ist, die wirkliche Funkenlänge so stark mit abnehmendem Drucke anwächst, daß

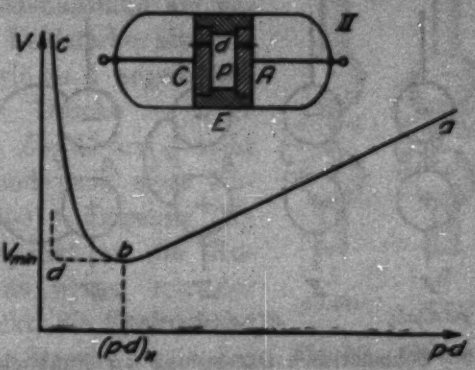


Fig. 8. Kurve *abc* gibt die Abhängigkeit der Funkenspannung von $(p \cdot d)$ für kleine Werte dieser Größe und für Funkenbildung in homogenem elektrischen Felde, wo die Funkenlänge l gleich dem Elektrodenabstand d ist. (II zeigt den zugehörigen Versuchsapparat; C und A Metallelektroden, E Ebonitring.)

das Produkt $(p \cdot l)$ konstant gleich $(p \cdot d)_m$[1]) bleibt und daß die Funkenspannung in Übereinstimmung damit den niedrigsten Wert von V_{min} behält.

Die bisherigen Versuche wurden in der Regel mit langsam anwachsender Spannung gemacht und in diesem Falle ist es einleuchtend, daß der Funke derart verläuft und den Weg einschlägt, bei dem die Funkenbildung unter den vorliegenden Verhältnissen mit der geringst möglichen Spannung vor sich

1) So sagt W. Kaufmann in Müller-Poullets Lehrbuch der Physik 4 (1914). S. 994. Anm. 2: „Bei gekrümmten Elektroden fällt dieser Anstieg fort, indem bei Unterschreitung des kritischen $(p\,d)$ der Funke sich eine längere Bahn aussucht, für die $(p\,d)$ gerade den kritischen Wert hat."

gehen kann. Bei unseren Versuchen jedoch, wo die einwirkende Spannung schnell anwächst, wird der Funke auf die Weise und an der Stelle entstehen, daß die Funkenbildung am *schnellsten* zustande kommen kann. Es ist dabei gar nicht gesagt, daß die Funkenbildung in den beiden Fällen auf dieselbe Weise erfolgen wird. Es zeigten sich auch schon bei den Funkenbildern, von denen im I. Teil, Abschnitt 5 die Rede ist, einige Abweichungen von dem früher angegebenen Funkenverlauf bei niedrigem Drucke, indem es aussah, als ob es hauptsächlich der Ausgangspunkt an der Kathode war, der sich

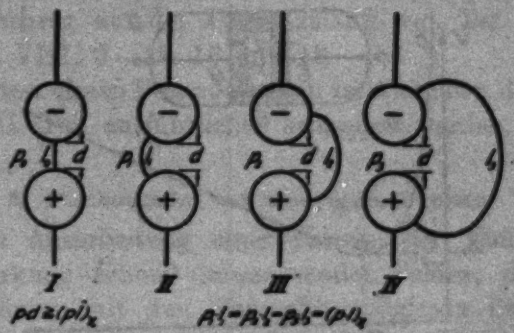


Fig. 9. Schematische Darstellung der Funkenbildung bei niedrigem Drucke nach der üblichen Auffassung.

verschob, während der Ausgangs- oder Fußpunkt an der Anode, ziemlich unabhängig von der Größe des Luftdrucks, der Kathode gegenüber lag. Endlich schienen die Funkenbahnen selbst nicht dem stark gekrümmten Verlauf der elektrischen Kraftlinien des Feldes vor Beginn der Entladung zu folgen — wie in Fig. 9 angedeutet —, sondern im großen ganzen längs der Kathodenoberfläche bis zur Anode herabzugleiten. Wir nahmen anfangs an, daß dies Verhalten auf elektrische Ladungen im Glase zurückzuführen sei; es hat sich inzwischen gezeigt, daß das nicht der Fall ist. Außerdem war das Objektiv, das wir bei den früheren Aufnahmen benutzten, nicht lichtstark genug, um eine einzelne Funkenentladung bei einem Drucke unter 7 mm Hg aufzunehmen.[1]) Nachdem wir inzwischen das oben genannte

1) Es darf daran erinnert werden, daß die Elektrizitätsmenge, die bei jedem Funken übergeht, ganz gering ist, indem ein Kondensator von wenigen Zentimetern Kapazität in Serie mit der Funkenbahn geschaltet ist,

lichtstarke Objektiv mit langer Brennweite erhalten hatten, hielten wir es für richtig, diese Versuche wieder aufzunehmen.

Es zeigte sich dabei, daß bei kugelförmigen Elektroden die Funken den in der schematischen Fig. 10 angedeuteten Verlauf nehmen. Der Ausgangspunkt a an der Kathode ist stark leuchtend; auch der Fußpunkt e an der Anode leuchtet häufig ziemlich kräftig während der dazwischenliegende Teil c des Funkens seiner ganzen Länge nach ziemlich gleichmäßig schwach ist. Bei relativ hohem Drucke geht der Funken dort über, wo der Elektrodenabstand am geringsten, die Feldstärke also am größten ist, wie in I angedeutet. Bei niedrigem Drucke — z. B. $p = 15$ mm Hg, $L = 15$ mm — sieht man die Kathode von einer Kathodenlichthaube b umgeben (II). Der Ausgangspunkt an der Kathode ist etwas weiter von der Anode abgerückt, die Funkenbahn verläuft auf der Strecke $a\,x$ in der Lichthaube, während sie von x aus direkt zur Anode übergeht. Zeichnung III gibt das Verhalten bei noch niedrigerem Drucke. Der Ausgangspunkt a ist hier ganz auf den zylindrischen Teil der Kathode gerückt und die Funkenbahn folgt auf dem langen Teil $a\,x$ der Kathodenlichthaube, bevor sie geradeaus zur Anode übergeht. Da der Potentialunterschied zwischen den Punkten a und x in der Zeichnung II und III nicht sehr groß sein kann, muß die Kathodenlichthaube eine bedeutende Leitfähigkeit besitzen. Aus der Betrachtung der Figur geht gleichzeitig hervor, daß der zwischen der Kathodenhaube und der Kathode befindliche Dunkelraum — der Crookesche Raum — der bei

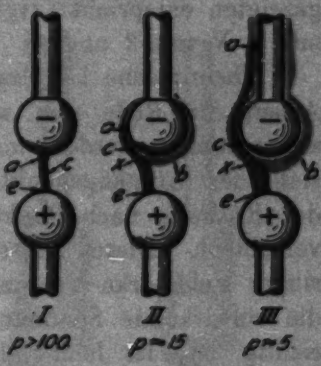


Fig. 10. Schematische Darstellung der Funkenbahn bei niedrigem Drucke. a Funkenquelle, b Kathodenlicht, c Lichtfleck auf der Anode.

---

vgl. Fig. 7. Wird der Kondensator entfernt, so bleibt verhältnismäßig lange ein Strom durch den Funkenraum aufrecht erhalten. Der Funken nähert sich dann dem stationären Stromdurchgang und der Anfangszustand des Funkens wird verschleiert.

dem hier angewandten Drucke nicht direkt beobachtet werden kann, sehr schlecht leiten muß.

Zum Vergleich mit der schematischen Fig. 10 ist in Taf. IX ein Teil der photographischen Aufnahmen solcher Funken gegeben, die unter Einwirkung einer sehr schnell ansteigenden Spannung entstanden sind und wobei ein ganz kleiner Kondensator C_2 mit einigen Zentimetern Kapazität (vgl. Fig. 7) in Serie zur Funkenbahn geschaltet ist. Es geht daraus hervor, daß der Funkenverlauf ganz dem in Fig. 10 gezeigten entspricht[1]) (vgl. Zeichnung I mit 1 auf Taf. IX, IV mit 2, V mit 3 und 4).

Theoretische Überlegungen, von denen in einer späteren Arbeit die Rede sein wird, führten zu dem Ergebnis, daß angenommen werden muß, daß bei abnehmendem Drucke sich der Ausgangspunkt des Funkens auf die Oberfläche der Kathode nach Punkten mit immer kleinerer Feldstärke verschiebt. Dieses Bestreben, einen Ausgangspunkt mit geringer Feldstärke zu suchen, wird um so stärker, je höher die einwirkende Spannung ist. Daß dies wirklich qualitativ richtig ist, ist leicht durch den Versuch zu zeigen. Dagegen ist es schwierig, eine quantitative Übereinstimmung nachzuweisen, was in folgendem Verhalten seinen Grund hat. Wenn der Druck sehr gering oder die Spannung sehr hoch ist, so daß der Ausgangspunkt längs des die Kathodenkugel tragenden Stabes verschoben wird, so zeigt es sich manchmal, daß die zugehörigen Entladungen recht schwach bleiben, vgl. z. B. Taf. IX, 7, 9, 11 und 12. Aber während der Entladung fällt die Spannung bis zu einem Werte, der der Funkenbildung von einem Punkte auf der Kathode entspricht, der viel näher bei der Anode liegt als der erste Ausgangspunkt. Ein solcher Funke Nr. 2 entsteht dann vielleicht und ist kräftiger als der erste, der sich möglicherweise gar nicht bemerkbar macht.

---

1) Da für uns nur solche Funken brauchbar waren, die längs der sichtbaren Elektrodenkontur verliefen, so gingen wir, um Zeit und Platten zu sparen, so vor, daß wir Vorder- und Rückseite der Elektroden ganz leicht einfetteten, ihre Konturlinien dagegen sorgfältig fettfrei hielten. Wir erreichten auf diese Weise, daß praktisch alle Funken längs der Kontur verliefen und daher in ihrem ganzen Verlaufe sichtbar waren. Ohne Einfettung war jedes 10. bis 20. Funkenbild verwendbar.

Ein Beispiel dieser Art ist in 13 auf Taf. IX gezeigt, wo man einerseits einen schwachen ersten Ausgangspunkt eines Funkens hoch oben an der Kathode findet (mit einem Pfeil bezeichnet), andererseits den kräftigen Ausgangspunkt eines späteren Funkens ganz unten an der scharfen Kante der Kathode. Ein ähnlicher Verlauf ist bei 6, 7 und 11 zu beobachten.

Man kann indessen auf andere Weise direkt beobachten, daß es die Stellen geringer Feldstärke sind, die von den Aus-

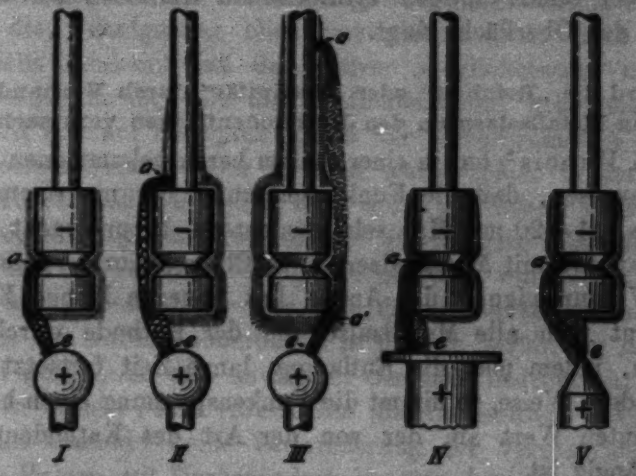


Fig. 11. Schematische Darstellung der Funkenbahn bei niedrigem Drucke mit zylindrischer, scharfkantiger Kathode und verschieden geformter Anode.

gangspunkten besonders gesucht werden. Es zeigt sich nämlich, daß der Funke eine ausgesprochene Neigung hat, von der Stelle auf der Kathode auszugehen, wo die Feldstärke verhältnismäßig klein ist, vgl. 5 auf Taf. IX.

Noch deutlicher wird dies Verhalten, wenn man als Kathode anstatt einer Kugel einen Zylinder mit ebener Endfläche und scharfem Rande nimmt, wie es schematisch in Fig. 11 dargestellt ist. Aus diesen Bildern geht mit Sicherheit hervor, daß der Ausgangspunkt auf der Kathode bei niedrigem Drucke und hoher Spannung vorzugsweise die Stellen niedriger Feldstärke aufsucht, während das bei dem Fußpunkt auf der Anode durchaus nicht der Fall ist, die Lage des letzteren scheint

ausschließlich dadurch bestimmt zu werden, daß der Funke den kürzesten Übergang zur Anode sucht. Auf Taf. IX, 8, 15, 16, 17, 18, 20 und 21 liegt der Ausgangspunkt des Funkens in der eingedrehten Rille an der Kathode (vgl. I, IV und V in Fig. 11), während bei 9, 10, 12, 14 und 19 die „Funkenquelle“[1]) oben an dem Messingstabe liegt, der die Kathodenzylinder trägt, aber so nahe an der oberen Fläche, daß sie sich in einem relativ schwachen Felde befindet.

Die photographischen Aufnahmen zeigen, daß der Funke auch bei scharfkantigen zylindrischen Kathoden im wesentlichen der Oberfläche folgt.

4. Wird die „Reinheit“ oder „Aktivität“ durch Vorhandensein von Metallsalzen an den Elektrodenflächen verursacht?

E. Dubois[2]) hat in einer soeben herausgekommenen Arbeit nachgewiesen, daß die Funkenspannung bei niedrigem Luftdrucke (0,1—20 mm Hg) sehr bedeutend heruntergeht, wenn die Kathode mit Metallsalzen, z. B. Chlorcalcium, verunreinigt ist. Verunreinigung der Anode hat dagegen keinen Einfluß. Entfernt man alle Metallsalze von der Kathode durch Ausglühen, indem man die Entladung lange Zeit fortsetzt, oder auf andere Weise, so nimmt die Funkenspannung einen höheren konstanten Wert an, der von der Art des Kathodenmetalls unabhängig ist.

Der Gedanke liegt nahe, daß möglicherweise die mit Karborundum geputzten Elektroden, die im I. Teil, § 4 als „rein“ oder „aktiv“ bezeichnet wurden und die die kleinstmöglichste Verzögerung ergaben, im Gegenteil besonders verunreinigt waren mit Metallsalzen, während bei den „unreinen“ oder „inaktiven“ Elektroden eventuell vorhandene Metallsalze von einer ganz gewiß sehr dünnen Ölschicht oder dergleichen zugedeckt oder inaktiv gemacht worden sind.

Um zu entscheiden, welche von den zwei Auffassungen die richtige ist, die letztgenannte oder die früher aufgestellte, daß die „Reinheit“ durch die Scharfkantigkeit der mit Karbo-

1) Die Berechtigung, den Ausgangspunkt des Funkens so zu bezeichnen, wird sich im III. Teil erweisen.

2) E. Dubois: Recherches sur le potentiel disruptiv dans les gaz raréfiés. Ann. de physique T. 20. S. 113—240. Oct. 1923.

rund geputzten Kathode verursacht wird, wurden die folgenden Versuche angestellt.

Für eine Primärfunkenlänge von 4 mm wurde die Verzögerung in einer 2 mm Meßfunkenstrecke bestimmt. Erst wurde die Kathode geputzt, worauf man die Minimalverzögerung τ_{min} erhielt. Dann wurde die Kathode zuerst mit einem ganz leicht fettigen Gazeläppchen, hierauf mit einem ganz reinen Lappen abgerieben. Die Verzögerung war nach dieser Behandlung viel größer als τ_{min}. Dann wurde die Kathode mit etwas feingepulvertem Chlorcalcium oder Chlornatrium bestreut, aber die Verzögerung blieb unverändert groß. Man konnte vielleicht denken, daß das Pulver möglicherweise nicht in direkte Berührung mit dem Kathodenmetall gekommen war, sondern nur auf der ganz gewiß nur außerordentlich dünnen Fettschicht haftete. Der Versuch wurde daher in der Weise wiederholt, daß das Pulver auf eine mit Äther vollkommen gereinigte Glasplatte gestreut und die inaktive Kathodenkugel stark auf die bestreute Glasplatte gedrückt wurde. Es konnte dann kein Zweifel mehr sein, daß das Pulver an verschiedenen Stellen der Kathodenoberfläche in direkte Berührung mit dem Metall gekommen und mit keiner Ölschicht bedeckt war. Aber auch in diesem Falle verursachte die Anwesenheit des Pulvers auf der Kathode keine Verminderung der Verzögerung. Erneutes Putzen mit Karborundum brachte dagegen die Verzögerung auf τ_{min} herunter. Es kann damit als erwiesen gelten, daß die „Reinheit" oder „Aktivität" der Elektroden in der Bedeutung wie diese Begriffe im vorstehenden angewendet wurden, nicht durch Vorhandensein von Metallsalzen verursacht wird.

Bei der Durchführung der hier beschriebenen Versuche wurde ich von den Hrn. Ingenieuren I. P. Christensen, B. B. Rud, H. Nörgaard und J. Egelund-Nielsen in hervorragender Weise unterstützt.

Die Untersuchung wurde mit Unterstützung des Carlsbergfonds ausgeführt.

(Eingegangen 6. Oktober 1924.)

6. *Berichtigung und Nachtrag zu meiner Abhandlung „Zur Elektrizitätsleitung in Kristallen“;*

von F. v. Rautenfeld.

(Ann. d. Phys. 72. S. 617. 1923.)

1. In den Tabellen obiger Abhandlung ist folgendes zu berichtigen: Alle Werte der *spezifischen* Leitfähigkeit sind um eine Zehnerpotenz zu groß; außerdem sind diese Werte in Tab. 1 und 2 noch zu multiplizieren mit 0,86 und in Tab. 3d mit 0,9. Ein Auswahl berichtigter Werte enthalten folgende Tabellen:

Tabelle 1.

Spezifische Leitfähigkeit von Steinsalz.

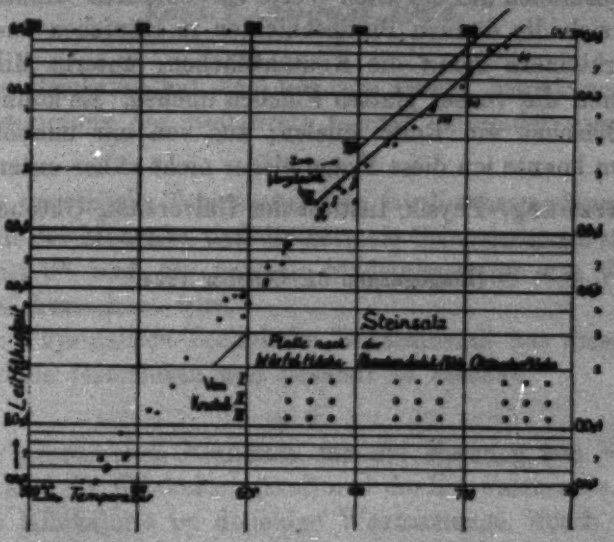
Platte VIII, Wechselstrom		Platte XI, Gleichstrom	
Temperatur °C	Leitfähigkeit 1/cm Ohm	Temperatur °C	Leitfähigkeit 1/cm Ohm
649	$0{,}0_4$ 25$_6$	630	$0{,}0_4$ 135
682	59$_2$	670	388
709	$0{,}0_3$109	711	805
750	298	753	$0{,}0_3$1988
798	813		

Tabelle 2.

Spezifische Leitfähigkeit von Kalkspat.

Temperatur °C	Leitfähigkeit in 1/cm Ohm in der Richtung		
	∥ Hauptachse	⊥ Spaltfläche	⊥ Hauptachse
	(in Klammern Prozentwerte)		
250	$0{,}0_7$ 33 (100)	$0{,}0_7$ 24 (73)	$0{,}0_7$ 14 (42½)
300	86 (100)	60 (70)	29 (34)
350	$0{,}0_6$ 200 (100)	$0{,}0_6$140 (70)	58 (29)
400	425 (100)	280 (66)	$0{,}0_6$110 (26)
450	800 (100)	470 (59)	200 (25)
500	$0{,}0_5$1300 (100)	690 (53)	310 (24)
550	1900 (100)	910 (48)	430 (23)

2. Weitere Messungen[1]) an Steinsalzplatten, welche nach den Richtungen der Würfelfläche oder Rhombendodekaederfläche oder Oktaederfläche — alle drei jedesmal aus demselben Kristall — geschnitten waren, ergaben die in Fig. 1 verzeichneten Werte. Es zeigt sich im Gegensatz zu den Ergebnissen von Braun[2]) und Noack[3]) — der auch bei hoher Temperatur



Spezif. Leitfähigkeit von Steinsalz in verschiedenen Richtungen (zum Vergleich frühere Spaltplatten).

Fig. 1.

Unterschiede nach den Richtungen findet — *kein* merklicher Unterschied der Leitfähigkeit in den drei Richtungen. Dieses Ergebnis stimmt mit Beobachtungen von Joffé[4]) überein, der die Leitfähigkeitsfläche in regulären Kristallen für eine Kugel hält.

Meine neueren Platten zeigten unterhalb 650° C Abweichungen vom einfachen Exponentialgesetz in der Richtung

1) Vgl. Zeitschr. f. techn. Phys. 5. S. 524. 1924 und Physik. Zeitschr. 25. S. 602. 1924.

2) F. Braun, Wied. Ann. 31. S. 872. 1887.

3) F. Noack, Diss. Greifswald 1919. Nach freundlicher Mitteilung des Hrn. Prof. Stark.

4) A. Joffé, Ann. d. Phys. 72. S. 495. 1923.

des Gesetzes für Isolatoren (mit der reziproken Temperatur im Exponenten), was vielleicht auf Rechnung von Einschlüssen zu schieben ist. Ferner stieg bei vielen Platten gegen 700° oder schon früher die Leitfähigkeit plötzlich weniger, um dann auf einer niedrigeren Kurve zu verlaufen (vier Werte in Fig. 1 eingeklammert). Das wiederholte sich bei neuem Erhitzen, während neues Bestäuben auf die alten Werte zurückführte. Anscheinend ziehen sich die dünnen Platinschichten in Häufchen zusammen und verkleinern damit die Kontaktflächen; unterm Mikroskop erscheinen die vorher glatten Flächen uneben. Es können aber auch Bläschen ein Rolle spielen; aus von mir unabhängigen Gründen konnte ich diese Frage bisher nicht näher untersuchen.

Würzburg, Physik. Institut der Universität, Oktober 1924.

(Eingegangen 31. Oktober 1924.)

7. *Gesetz über die Temperaturskale und die Wärmeeinheit.*
Vom 7. August 1924.

Der Reichstag hat das folgende Gesetz beschlossen, das mit Zustimmung des Reichsrats hiermit verkündet wird:

§ 1.

Die gesetzliche Temperaturskale ist die thermodynamische Skale mit der Maßgabe, daß die normale Schmelztemperatur des Eises mit 0° und die normale Siedetemperatur des Wassers mit 100° bezeichnet wird.

Die Physikalisch-Technische Reichsanstalt hat diese Temperaturskale festzulegen und bekannt zu machen.

§ 2.

Die gesetzlichen Einheiten für die Messung von Wärmemengen sind die Kilokalorie (kcal) und die Kilowattstunde (kWh).

Die Kilokalorie ist diejenige Wärmemenge, durch welche ein Kilogramm Wasser bei Atmosphärendruck von 14,5° auf 15,5° erwärmt wird.

Die Kilowattstunde ist gleichwertig dem Tausendfachen der Wärmemenge, die ein Gleichstrom von 1 gesetzlichen Ampere in einem Widerstande von 1 gesetzlichen Ohm während einer Stunde entwickelt und ist 860 Kilokalorien gleich zu erachten.

§ 3.

Die Physikalisch-Technische Reichsanstalt setzt fest, um wieviel die Angaben der Meßgeräte, die auf den gesetzlichen Einheiten nach § 1 und § 2 beruhen, von den Sollwerten abweichen dürfen.

§ 4.

Im geschäftlichen Verkehr, insbesondere bei Ausübung eines Berufs oder Gewerbes, sind für die Bestimmung und Messung von Temperaturen und Wärmemengen die gesetzlichen Einheiten (§§ 1, 2) maßgebend. Die Verwendung von Meßgeräten,

die größere als die zulässigen Abweichungen (§ 3) aufweisen, ist verboten.

Gleiches gilt, soweit Behörden oder der Öffentlichkeit dienende Einrichtungen in Erfüllung ihrer Aufgaben Temperaturen oder Wärmemengen zu bestimmen oder zu messen haben.

Der Reichsminister des Innern ist ermächtigt, gemeinsam mit dem Reichswirtschaftsminister unter Zustimmung des Reichsrats Vorschriften darüber zu erlassen, wieweit die im Abs. 1 bezeichneten Meßgeräte amtlich beglaubigt oder einer wiederkehrenden amtlichen Überwachung unterworfen sein sollen.

§ 5.

Für die Prüfung und Beglaubigung der Meßgeräte ist die Physikalisch-Technische Reichsanstalt zuständig.

Der Reichsminister des Innern kann die Befugnis zur Prüfung und Beglaubigung anderen Stellen übertragen. Alle für die amtliche Prüfung dienenden Normalgeräte müssen durch die Physikalisch-Technische Reichsanstalt beglaubigt sein.

§ 6.

Die Physikalisch-Technische Reichsanstalt führt die technische Aufsicht über das Prüfungswesen und wacht darüber, daß bei der amtlichen Prüfung und Beglaubigung der Meßgeräte im ganzen Reichsgebiete nach übereinstimmenden Grundsätzen verfahren wird. Diese Behörde erläßt alle darauf bezüglichen technischen Vorschriften und bestimmt insbesondere die Art, die Beschaffenheit und die Bezeichnung der Meßgeräte, die zur amtlichen Beglaubigung zugelassen werden sollen, sowie die bei der Prüfung und Beglaubigung zu beobachtenden Verfahren.

Ferner setzt die Physikalisch-Technische Reichsanstalt im Einvernehmen mit den Prüfämtern der Länder die zu erhebenden Gebühren und das bei den Beglaubigungen anzuwendende Stempelzeichen fest.

§ 7.

Wer den Bestimmungen des § 4 Abs. 1 Satz 2 oder den auf Grund des § 4 Abs. 3 erlassenen Vorschriften zuwiderhandelt, wird mit Geldstrafe bis zu 150 Goldmark oder mit Haft bestraft. Neben der Festsetzung der Strafe kann auf Unbrauchbarmachung, Vernichtung oder Einziehung der vorschrifts-

widrigen Meßgeräte erkannt werden, ohne Rücksicht darauf, ob sie dem Täter gehören oder nicht. Ist die Verfolgung oder die Verurteilung einer bestimmten Person nicht ausführbar, so kann auf die Unbrauchbarmachung, Vernichtung oder Einziehung selbständig erkannt werden.

§ 8.

Die Bestimmungen der §§ 1 bis 3, 5 und 6 dieses Gesetzes treten mit dem auf die Verkündung folgenden Tage, die übrigen Bestimmungen des Gesetzes ein Jahr später in Kraft.

Berlin, den 7. August 1924.

Der Reichspräsident
Ebert
Der Reichsminister des Innern
Dr. Jarres.

Bekanntmachung über die gesetzliche Temperaturskale.[1])

Auf Grund des § 1, Abs. 2 des Gesetzes über die Temperaturskale und die Wärmeeinheit vom 7. August 1924 (Reichsgesetzbl. I S. 679) wird die gesetzliche Temperaturskale in der folgenden Weise festgelegt:

Die Temperatur t wird gemessen:

1. zwischen $-193°$ und dem Schmelzpunkt des Eises durch den Widerstand R eines reinen Platindrahts nach der Beziehung

$$R_t = R_0 (1 + a_1 t + b_1 t^2 + c_1 t^6),$$

deren Konstanten R_0, a_1, b_1 und c_1 durch Eichung des Platindrahts bei dem Siedepunkt des Sauerstoffs:

$$t = -183{,}00° + 0{,}0126\ (p - 760) - 0{,}0000065\ (p - 760)^2$$

(wobei p hier wie in den folgenden Formeln den Sättigungsdruck zwischen 680 und 780 mm Quecksilbersäule bedeutet),

---

1) Reichsministerialblatt 1924, Nr. 40.

dem Sublimationspunkt der Kohlensäure:

$$t = -78{,}50^\circ + 0{,}01595\ (p - 760) - 0{,}000011\ (p - 760)^2,$$

dem Schmelzpunkt des Quecksilbers:

$$t = -38{,}87^\circ$$

und dem Schmelzpunkt des Eises:

$$t = 0{,}000^\circ$$

bestimmt sind;

2. zwischen dem Schmelzpunkt des Eises und dem Erstarrungspunkt des Antimons

durch den Widerstand R eines reinen Platindrahts nach der Beziehung

$$R_t = R_0\ (1 + a_2\, t + b_2\, t^2),$$

deren Konstanten R_0, a_2 und b_2 durch Eichung des Platindrahts bei

dem Schmelzpunkt des Eises:

$$t = 0{,}000^\circ,$$

dem Siedepunkte des Wassers:

$$t = 100{,}000^\circ + 0{,}0367\ (p - 760) - 0{,}000023\ (p - 760)^2$$

und dem Siedepunkte des Schwefels:

$$t = 444{,}60^\circ + 0{,}0909\ (p - 760) - 0{,}000048\ (p - 760)^2$$

bestimmt sind;

3. zwischen dem Erstarrungspunkt des Antimons und dem Schmelzpunkt des Goldes

durch die elektromotorische Kraft e eines Thermoelements aus reinem Platin gegen eine Legierung von Platin mit 10 v. H. Rhodium unter der Bedingung, daß sich die eine Lötstelle auf der Temperatur t°, die andere auf der Temperatur des schmelzenden Eises befindet, nach der Beziehung

$$e = a_3 + b_3\, t + c_3\, t^2 + d_3\, t^3;$$

die Konstanten a_3, b_3, c_3 und d_3 werden durch Eichung des Thermoelements bei dem Erstarrungspunkt des Zinkes und dem Erstarrungspunkt des Antimons, deren Tempe-

ratur nach der Vorschrift unter 2. zu ermitteln ist, ferner bei dem Erstarrungspunkt des Silbers:

$$t = 960{,}5°$$

und dem Schmelzpunkt des Goldes:

$$t = 1063°$$

bestimmt;

4. oberhalb des Schmelzpunkts des Goldes durch das bei der Wellenlänge λ des sichtbaren Lichtes beobachtete Helligkeitsverhältnis H_t/H_{Au} des schwarzen Körpers nach der Beziehung

$$\ln \frac{H_t}{H_{Au}} = \frac{c}{\lambda}\left[\frac{1}{t_{Au} + 273} - \frac{1}{t + 273}\right],$$

deren Konstanten

$$t_{Au} = 1063° \quad \text{und} \quad c = 1{,}43 \text{ cm} \cdot \text{Grad}$$

gesetzt werden.

5. Zusätze.

a) Neben den vorstehenden Fixpunkten, durch welche die gesetzliche Temperaturskale festgelegt wird, können für die Messungen außerdem noch folgende Fixpunkte zweiter Ordnung dienen:

Umwandlungspunkt von Natriumsulfat 32,38°,
Siedepunkt von Naphthalin $217{,}9_5° + 0{,}058\ (p - 760)$ für Drucke zwischen $p = 750$ und 760 mm,
Erstarrungspunkt von Zinn $231{,}8_5°$,
Siedepunkt von Benzophenon $305{,}9° + 0{,}063\ (p - 760)$ für Drucke zwischen $p = 750$ und 760 mm,
Erstarrungspunkt von Cadmium 320,9°,
Erstarrungspunkt von Zink $419{,}4_5°$,
Erstarrungspunkt von Antimon 630,5°,
Erstarrungspunkt von Kupfer 1083°,
Schmelzpunkt von Palladium 1557°,
Schmelzpunkt von Platin 1770°,
Schmelzpunkt von Wolfram 3400°.

b) Die Eichung des Platindrahts zwischen $-193°$ und dem Schmelzpunkt des Eises kann dadurch vereinfacht werden, daß für die Konstante c_1 der Wert $-5 \cdot 10^{-12}$ gesetzt wird. Die Eichung am Sublimationspunkt der Kohlensäure fällt alsdann weg.

6. Erläuterungen.

a) Der normale Schmelzpunkt des Eises und der normale Siedepunkt des Wassers beziehen sich, ebenso wie alle andern Schmelz- und Erstarrungspunkte, auf den Druck der normalen Atmosphäre von 760 mm Quecksilbersäule, gemessen bei der Dichte 13,595 g/cm³ und der Schwerebeschleunigung 980,665 cm/sec².

b) Das zu Widerstandsthermometern verwendete Platin muß einen solchen Grad von Reinheit besitzen, daß der Quotient $R_t : R_0$ am normalen Siedepunkt des Sauerstoffs kleiner als 0,250, am normalen Siedepunkt des Wassers größer als 1,390 und am normalen Siedepunkt des Schwefels größer als 2,645 ist.

c) Das Thermoelement muß so beschaffen sein, daß seine elektromotorische Kraft am Goldschmelzpunkt zwischen den Werten 10200 und 10400 Mikrovolt gelegen ist.

d) Der Wert $\lambda \cdot (t + 273)$ unter 4. muß kleiner als 0,8 cm·Grad sein.

Charlottenburg, den 20. September 1924.

Der Präsident der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt
In Vertretung Holborn.

(Eingegangen Oktober 1924.)

Namenregister zum Jahrgang 1924.

A.

Augerer, v. Ernst, u. G. Joos, Die Absorptionsspektren der Elemente der Eisengruppe 74, 743.

Arkadiew, W., Reflexion elektrischer Wellen an Hertzschen Gittern 75, 426.

B.

Bakker, G., Zur Thermodynamik der Kapillarschicht 75, 685.

Becker, A., Über die durch α-Strahlen erregte Elektronenemission 75, 217. — Über die Erzeugung und Untersuchung mittelschneller Kathodenstrahlen 75, 435. — Über die Elektronenemission der Metalle 75, 781.

Becker, R., Über die strenge Gültigkeit des Gleichverteilungssatzes bei Oszillatoren und Rotatoren 75, 556.

Bender, M. und W. Friedrich, Über gestreute Röntgenstrahlung I. Teil: Die azimutale Verteilung der Röntgenstrahlen 73, 505.

Borelius, G., Die Tammannschen Resistenzgrenzen und die Atomverteilung der metallischen Mischkristalle 74, 216. — Bemerkungen zu einer Arbeit von W. Heraeus: Über die Abhängigkeit der thermoelektrischen Kraft des Eisens von seiner Struktur 74, 757. — und C. H. Johansson, Ausdehnungsmessungen bei tiefen Temperaturen mit Doppelspiegeldilatometer 75, 23.

Born, M. und W. Heisenberg, Zur Quantentheorie der Molekeln 74, 1.

Brandt, A., Über die Beziehung zwischen der Gleichung v. d. Waals und der Formel von Trouton 73, 408. — Über die Verdampfungswärme und den Druck gesättigter Dämpfe bei sehr niedrigen Temperaturen 73, 406. — Die thermodynamische Fläche des Wassers 73, 409. — Über die Differenz der spezifischen Wärmen bei konstantem Volumen einer Flüssigkeit und ihres Dampfes 73, 412. — Betrachtungen über den Kohäsionsdruck 73, 415.

Bucherer, A. H., Die Rolle des Standorts in der Relativitätstheorie 73, 397. — Berichtigung zur Arbeit: Die Rolle des Standorts in der Relativitätstheorie 74, 104.

Busse, W., Über die Schallgeschwindigkeit und Verhältnis der spezifischen Wärmen von organischen Flüssigkeiten 75, 657.

C.

Carst, A., Über das kontinuierliche Wasserstoffspektrum 75, 665.

Citron, L., Über das Verhalten des Viellinienspektrums des Wasser-

stoffs bei tiefen Temperaturen 73, 470.

Coudres, Th. des, Beschränkte Mischbarkeit von Materie oberhalb der kritischen Temperatur 73, 289.

Dallwitz-Wegener, R. v., und P. Lenard und E. Zachmann, Über Oberflächenspannungsmessung, besonders nach der Abreißmethode und über die Oberflächenspannung des Wassers 74, 881.

F.

Foersterling, K., Über die Reflexion und Brechung elektrischer Wellen am geschichteten Medium 74, 171. — Hautwirkung in Röhren 74, 176.

Friedrich, W. und M. Bender, Über gestreute Röntgenstrahlung, I. Teil: Über die azimutale Verteilung der Röntgenstreustrahlen 73, 505.

Fröhlich, Paul, Weitere Beobachtungen über die Gültigkeitsgrenze des geometrischen Gesetzes der Lichtbrechung 75, 598.

G.

Gans, R., Die molekulare Rauhigkeit einer ebenen Quecksilberoberfläche 74, 231. — Die Farbe des Meeres 75, 1.

Gehrcke, E. und E. Laue, Die Intensitätsverteilung der Komponenten von H_α 74, 574.

Gerlach W. und O. Stern, Über die Richtungsquantelung im Magnetfeld 74, 673.

Glaser, A., Über eine neue Erscheinung am Diamagnetismus der Gase 75, 459.

Golsen A., Über eine Messung des Strahlungsdruckes 73, 624.

H.

Halpern, O., Zur Photophorese. 73, 457. — Berichtigung der Notiz: Über die Verwendung von selektiv durchlässigen Spiegeln in der Strahlungstheorie 74, 458.

Harms, E., Über die elektrischen Erscheinungen bei der Reaktion zwischen Chininsulfat und Wasserdampf 73, 287.

Hebbel, K. und M. Trautz, Die Messung der spezifischen Wärme von Gasen mittels der Differentialmethode II 74, 285.

Heisenberg, W. und M. Born, Zur Quantentheorie der Molekeln 74, 1. — Über Stabilität und Turbulenz von Flüssigkeitsströmen 74, 577.

Heraeus, W., Die Abhängigkeit der thermoelektrischen Kraft des Eisens von seiner Struktur 73, 554.

Hippel, A. v., Die Theorie des Thermomikrophons 75, 521.

Hofmeier, W., Über Messungen der Eigenschwingungen einlagiger Spulen 74, 82.

Holborn, L., Über die Kolbenbewegung der Druckwage 75, 278.

Holgersson, S und E. Sedström, Experimentelle Untersuchungen über die Gitterstruktur einiger Metallegierungen 75, 143.

J.

Jaffé, G., Über die Ungültigkeit des Gleichverteilungssatzes bei Oszillatoren und Rotatoren 74, 628. — Über den Einfluß der Diffusion auf nahezu gesättigte Ströme 75, 891.

Jacoby, G., Nachtrag zur Arbeit: Über die elektrische Polarisation des Dielektrikums 73, 477.

Jakobson, M., Über die photo-

graphische Wirkung der Kanalstrahlen 73, 326.

Jeżewski, M., Zur Veröffentlichung des Herrn W. Kast „Anisotropie der flüssigen Kristalle bezüglich ihrer elektrischen Leitfähigkeit 75, 108.

Johansson, C. H. und E. Borelius, Ausdehnungsmessungen bei tiefen Temperaturen mit Doppelspiegeldilatometer 75, 23.

Joos, G. und E. v. Angerer, Die Absorptionsspektren der Elemente der Eisengruppe 74, 743.

Jung, H., Über elektrodenlose Ringentladung 75, 201.

K.

Kast, W., Anisotropie der flüssigen Kristalle bezgl. ihrer Dielektrizitätskonstanten und ihrer elektr. Leitfähigkeit 73, 145.

Kottler, Friedrich, Zur Theorie der Beugung an schwarzen Schirmen. (Erwiderung auf die Bemerkungen von E. Maey und A. Rubinowicz 75, 634.

Krefft, H., Über den Dopplereffekt an Kanalstrahlen von Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff 75, 75. — Über den Dopplereffekt an Kanalstrahlen des Wasserstoffs, Nachtrag 75, 513.

Kretschmann, E., Metallische Leitfähigkeit, Rayleighsches Strahlungsgesetz und Geschwindigkeitsverteilung der Leitungselektronen 74, 189. — Grundlagen einer Theorie der Supraleitfähigkeit 74, 405. — Berichtigung zu der Abhandlung: Grundlagen einer Theorie der Supraleitfähigkeit 75, 448.

Krüger, K. und J. Zenneck, Über das Dämmerungssehen mit Ferngläsern 73, 242.

L.

Lanczos, K., Flächenhafte Verteilung der Materie in der Einsteinschen Gravitationstheorie 74, 518.

Lang, K., Messung von Röntgennormalen (Tafel II) 75, 489.

Lau, E. und E. Gehrcke, Die Intensitätsverteilung der Komponenten von H_α 74, 574.

Lauch, K., Die optischen Konstanten chemisch reiner undurchsichtiger durch Kathodenzerstäubung hergestellter Metallschichten 74, 55.

Laue, M. v. und G. A. Schotts, Form der relativistischen Dynamik und die Quantenbedingungen 73, 190. — und N. Sen, Die de Sittersche Welt 74, 252. — — Über die Berechnung des Potentialabfalles in den von glühenden Metallen ausgesandten Ionen und Elektronengasen 75, 182.

Leistner, K., Über stehende Lichtwellen in großer Entfernung von reflektierenden Flächen 74, 225. — und W. Möbius, Der Nachweis stehender Lichtwellen als Vorlesungsversuch 74, 700.

Lenard, P., Über die Lichtfortpflanzung im Himmelsraum 73, 89. — und R. v. Dallwitz-Wegener und E. Zachmann, Über Oberflächenspannung, besonders nach der Abreißmethode und über die Oberflächenspannung des Wassers 74, 381.

Lindman, K. F., Über eine von einem assymetrisch-tetraedrischen und von einem spiralförmigen Molekülmodell erzeugte Drehung

der Polarisationsebene der elektromagnetischen Wellen 74, 541.
Livens, G. H., Die Gansssche Theorie des Dia-, Para- und Metamagnetismus 75, 819.

M.

Macy, E., Bemerkungen zu der Abhandlung von Fr. Kottler: Zur Theorie der Beugung an schwarzen Schirmen 73, 16.
March, A., Kontinuierliches Röntgenspektrum und Planckscher Strahlungsgesetz 75, 711.
Meissner, K. W., Über Lymangeister in den Wellenlängenmessungen des ultraroten Neonspektrums 73, 643.
Meyer, E. H. L., Dielektrizitätskonstante und chemische Konstitution bei organischen Flüssigkeiten 75, 801.
Michels, A., Genauigkeit und Empfindlichkeit einer Druckwage mit einem sogenannten Amagatzylinder 73, 577.
Mie, G., Abklingungszeit und Verweilzeit angeregter Atome 73, 195.
Möbius, W. und K. Leistner, Der Nachweis stehender Lichtwellen als Vorlesungsversuch 74, 700.
Müller, Aloys, Über die Form des blauen Himmels 75, 653.

N.

Niessen, K. F., Ableitung des Planckschen Strahlungsgesetzes für Atome mit 2 Freiheitsgraden 75, 743.

O.

Oelkers, K., Versuche über den Beginn der Glimmentladung in Wasserstoff und Luft 74, 703.
Ornstein, L. S., Anisotropie der flüssigen Kristalle bezgl. ihrer Dielektrizitätskonstante und ihrer elektr. Leitfähigkeit; Beitrag zur Theorie der flüssigen Kristalle 74, 445.

P.

Pedersen, P. O., Über den elektrischen Funken, II. Teil. Experimentelle Untersuchungen über Funkenverzögerung und Funkenbildung 75, 827.
Physikalisch-Technische Reichsanstalt, Übernahme von photometrischen Registrierungen 73, 426. — Gesetz über die Temperaturskala und die Wärmeeinheit 75, 851.
Planck, M., Über die Natur der Wärmestrahlung 73, 272. — Zur Quantenstatistik des Bohrschen Atommodells 75, 673.

Q.

Quarder, B., Über Lichtbrechung in Gasen im Spektralbereich von 5782 bis 2442 A.-E. 74, 255.

R.

Ramsauer, C., Über den unmittelbaren Nachweis der elektrischen Erdladung 75, 449.
Ramspeck, A., Anomalien der accidentellen Doppelbrechung bei Zelluloid 74, 722.
Rau, H., Beobachtungen über den Dopplereffekt an Linien und Bandenspektren der Kanalstrahlen 73, 266.
Rautenfeld, F. v., Berichtigung und Nachtrag zur Abhandlung „Zur elektrischen Leitung in Kristallen“ 75, 848.
Rosa, M. La, Das ballistische Prin-

zip in der Fortpflanzung des Lichtes und einige neuere Untersuchungen von Herrn Rudolf Tomaschek 75, 195.

Rubinowicz, A., Zur Kirchhoffschen Beugungstheorie 73, 339. — Bemerkungen zur Arbeit von F. Kottler „Zur Theorie der Beugung an schwarzen Schirmen" 74, 459.

Rüchardt, E., Über den Zusammenhang zwischen Kernneutralisierung und Sekundärstrahlung bei den α-Strahlen und Kanalstrahlen 73, 228.

Rupp, E., Über die Zentren der Lichtemission der Alkalien 73, 1. — Über Leitfähigkeitsänderung der Phosphore durch Kathodenstrahlen 73, 127. — Bemerkung zu meiner Arbeit: Über die Zentren der Lichtemission der Alkalien 73, 660. — Über Ausleuchtung der Phosphore durch magnetische und elektrische Felder 75, 326. — Über Phosphoreszenzerregung durch Hochfrequenzstrahlen 75, 369.

S.

Schaefer, Cl., Das Verhalten Hertzscher Gitter. (Bemerkungen zu einer Abhandlung des Herrn R. Gans) 74, 255.

Schaufelberger, A., Über das normale Kathodengefälle in der Luft 73, 21.

Scheibe, A., Untersuchungen über die Erzeugung sehr kleiner Wellen mit Glühkathodenröhren nach Barkhausen und Kurz 73, 54.

Schiller, Über die elektromotorischen Eigenschaften der Gläser 74, 105.

Schlomka, T. und A. Wigand, Die Messung elektrischer Spannungen vom Motorluftfahrzeug aus 75, 279.

Schmeckel, J. und R. Seeliger, Über die normale kathodische Stromdichte der Glimmentladung 73, 249.

Schmidt, F., Zur Kenntnis der Absorptionskantenserien der Phosphore 74, 362.

Schmidt, G. C., Über Atomstrahlen 75, 337.

Sedström, E. und S. Holgersson, Experimentelle Untersuchungen über die Gitterstruktur einiger Metallegierungen 75, 143. — Zur Kenntnis der Gold-Kupferlegierungen 75, 549.

Seeliger, R. und J. Schmeckel, Über die normale kathodische Stromdichte der Glimmentladung 73, 249.

Seitz, W., Über die Asymetrie der Elektronenemission an sehr dünnen Metallschichten unter der Einwirkung von Röntgenstrahlen 73, 182.

Selety, F., Unendlichkeit des Raumes und allgemeine Relativitätstheorie 73, 291.

Sen, N., Über die Grenzbedingungen des Schwerefeldes an Unstetigkeitsflächen 73, 365. — und M. v. Laue, Die de Sittersche Welt 74, 252. — Über die Berechnung des Potentialabfalles in den von glühenden Metallen ausgesandten Ionen und Elektronengasen 75, 182.

Shoulejkin, W., Die Farbe des Meeres 75, 825.

Sommer, L. A., Über das Funkenspektrum des Caesium 75, 163.

Sommerfeld, A., Zur Theorie der

Multipletts und ihrer Zeemaneffekte 73, 209.

Spanner, H. J., Über die thermische Emission elektrisch geladener Teilchen 75, 609.

Stern, O. und W. Gerlach, Über die Richtungsquantelung im Magnetfeld 74, 673.

Stolt, Helge, Die Rotation des elektrischen Lichtbogens bei Atmosphärendruck 74, 80.

T.

Tammann, G., Über die Atomverteilung in Mischkristallreihen 75, 212.

Tomaschek, R., Über das Verhalten des Lichtes außerirdischer Lichtquellen 73, 105. — Über Aberration und Absolutbewegung 74, 186. — Über die Phosphoreszenzeigenschaften der seltenen Erden in Erdalkaliphosphoren I. 75, 109. — II. 75, 561.

Trautz, M. und K. Hebbel, Die Messung der spezifischen Wärme C_v von Gasen mittels der Differentialmethode, II. Mittlg. 75, 285.

V.

Vieweg, R., Über Kontaktpotentialdifferenzen zwischen im Vakuum geglühten Metallen 74, 146.

W.

Wallerath, P., Beitrag zur Erweiterung und Verbesserung des Systems sekundärer Wellenlängennormalen 75, 87.

Walter, B., Beugungsfransen an Spaltaufnahmen mit Röntgenstrahlen. Dem Andenken O. H. Winds gewidmet 74, 661. — II. Mitteilung 75, 189.

Weiler, M., Über Sicht- und Sehweiten in schwach getrübten Medien. Experimenteller Beitrag zur Lösung des Problems von der Form des blauen Himmels 74, 847.

Wentzel, G., Funkenlinien im Röntgenspektrum, Nachträge 73, 647.

Wien, M., Über die Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes für Elektrolyte bei sehr hohen Feldstärken 73, 161. — Bemerkung zu der Arbeit von Hrn. Foersterling „Über die Hautwirkung in Röhren" 74, 186.

Wien, W., Über Messungen der Leuchtdauer der Atome und der Dämpfung der Spektrallinien. III. 73, 483.

Wigand, A. und T. Schlomka, Die Messung elektrischer Spannungen vom Motorluftfahrzeug aus 75, 279.

Wuckel, G., Über eine neue Methode zur Messung von Drahtwiderständen bei sehr schnellen Schwingungen 73, 427.

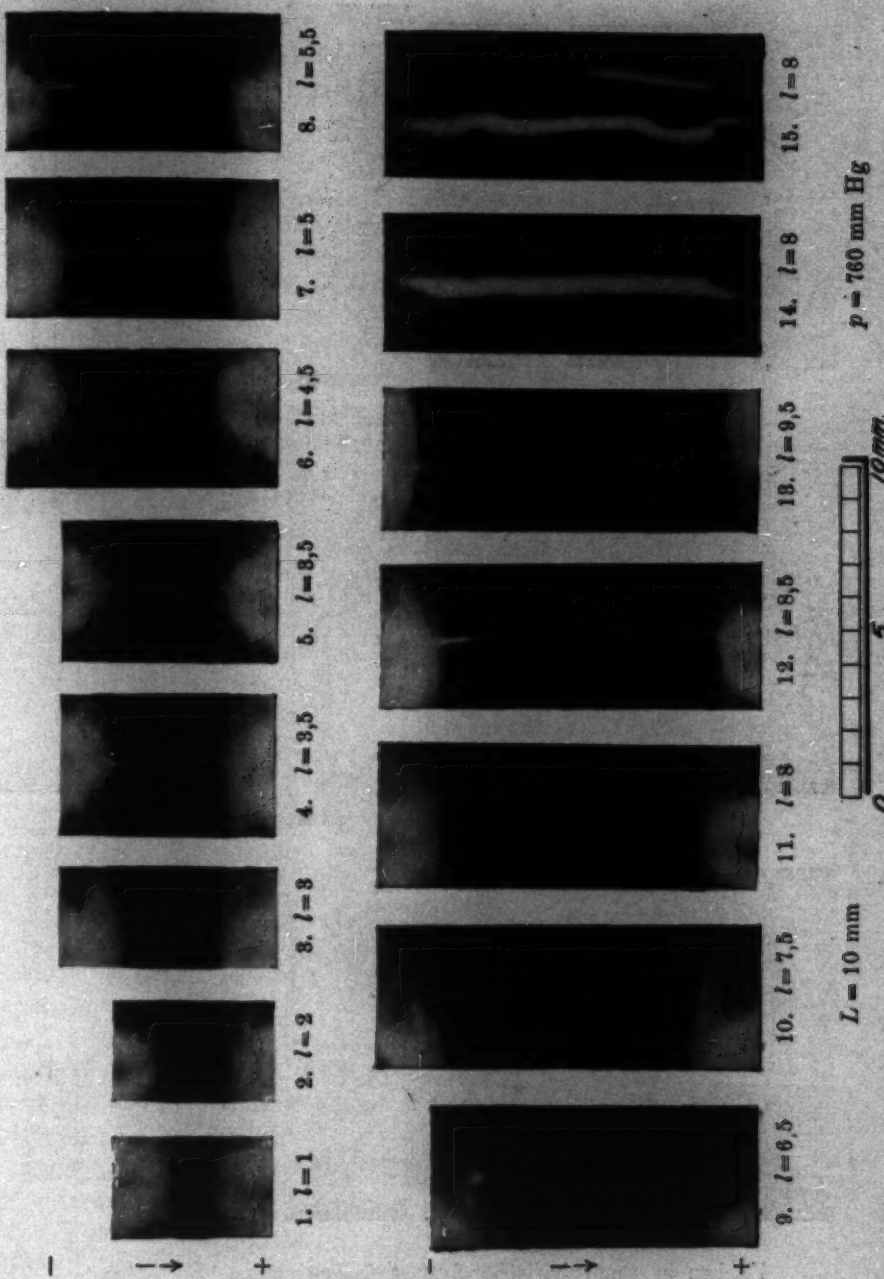
Z.

Zachmann, E., P. Lenard und K. v. Dallwitz-Wegener, Über Oberflächenspannungsmessungen, besonders nach der Abreißmethode, und über die Oberflächenspannung des Wassers 74, 881. — Untersuchungen über die elektrische Leitfähigkeit metalldampfhaltiger Flammen mit Einführung einwandfreier Feldmessungen 74, 461.

Zeilinger, F., Gastheoretische Berechnung der Braunschen Bewegung 75, 403.

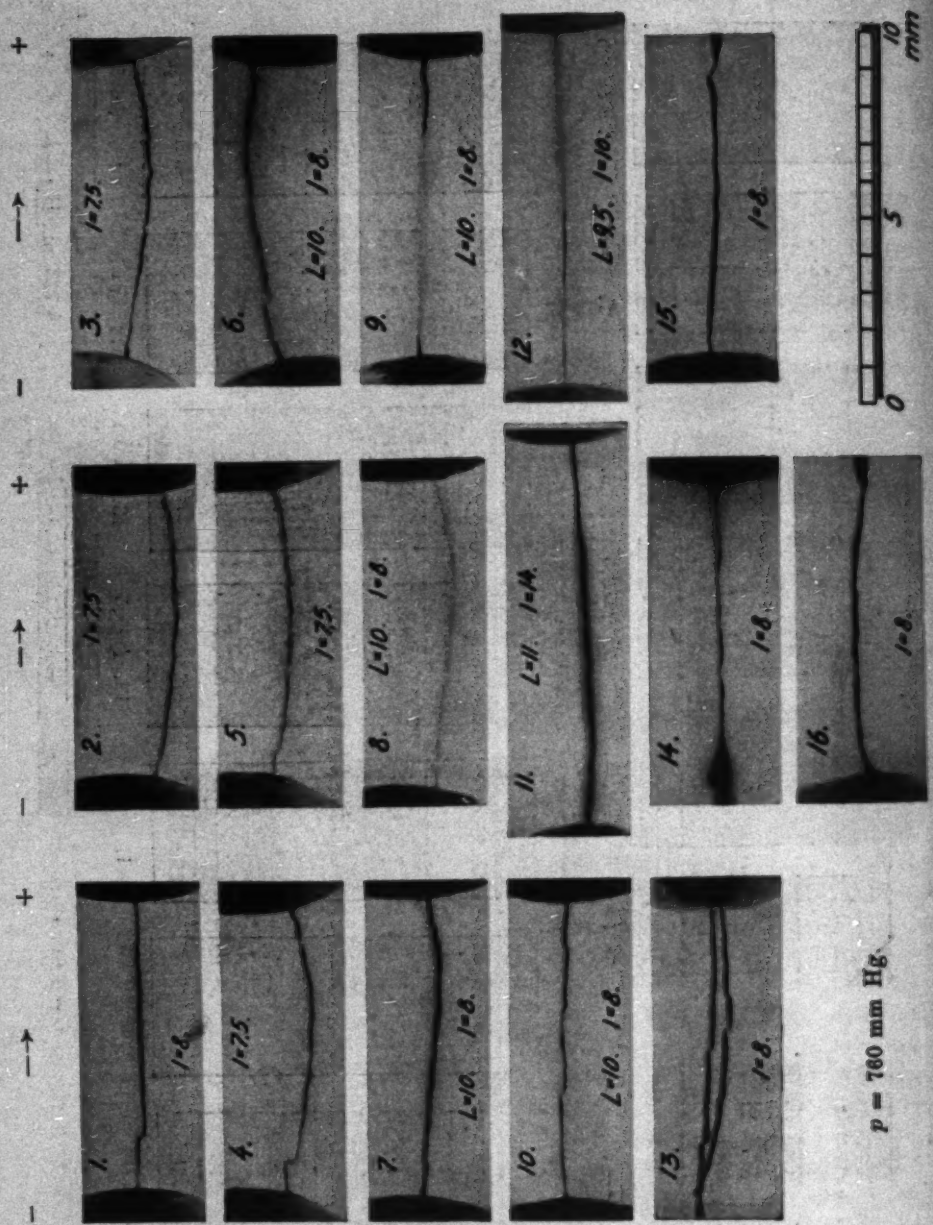
Zenneck, J. und K. Krüger, Über das Dämmerungssehen mit Ferngläsern, 73, 242.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.



Funken in atmosphärischer Luft zwischen reinen Elektroden.
Anordnung nach Fig. 7.
Nr. 1—13: C_2 = 1 bis 2 cm.
Nr. 14—15: C_2 = ca. 300 cm.

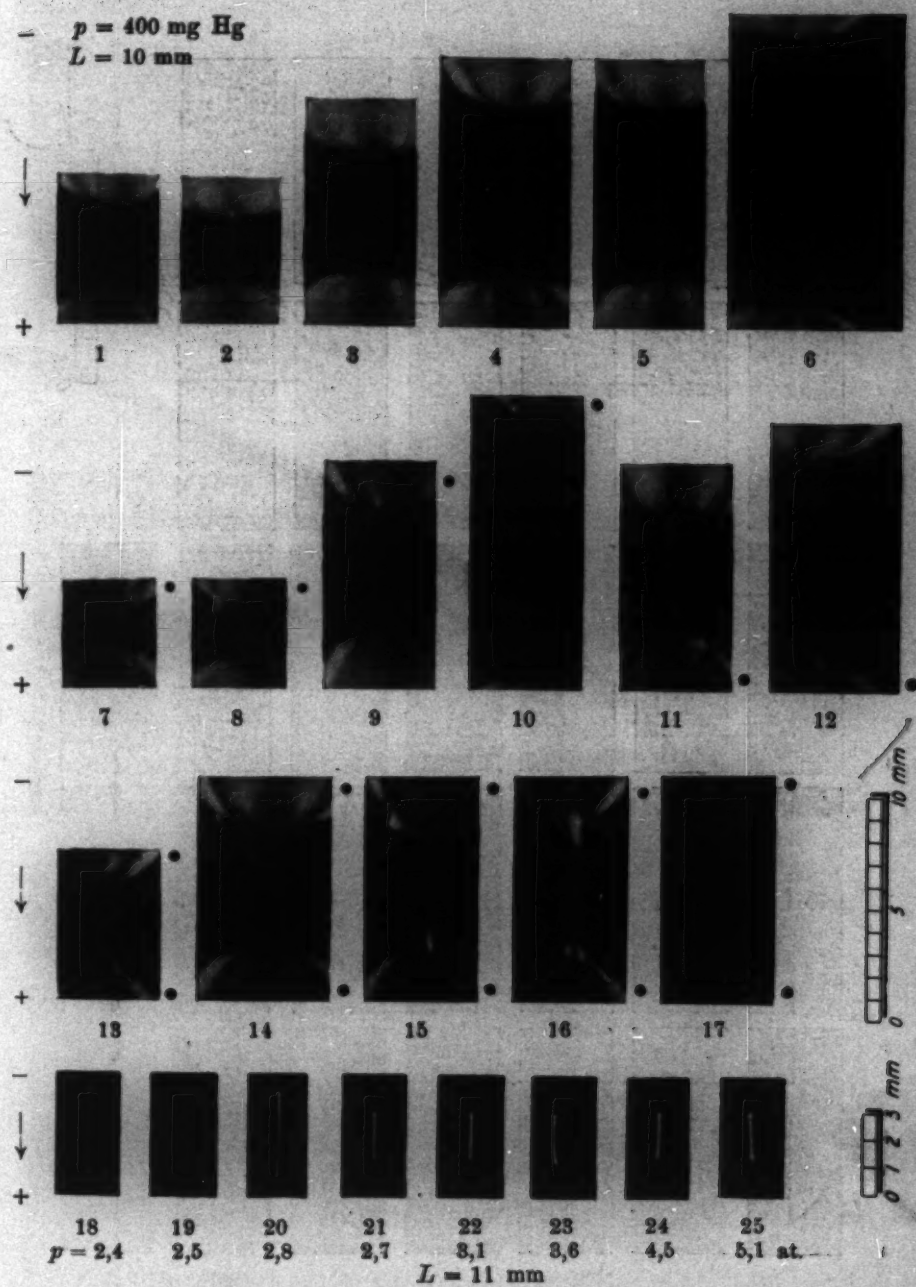
P. O. Pedersen.



Funken in atmosphärischer Luft zwischen reinen Elektroden.
Anordnung nach Fig. 7. C_2 = ca. 4 cm.
Nr. 1—12, Elektroden: Kugeln.
Nr. 13—16, Elektroden: Kugeln und Spitzen.
Nr. 13 zeigt zwei aufeinanderfolgende Funken.

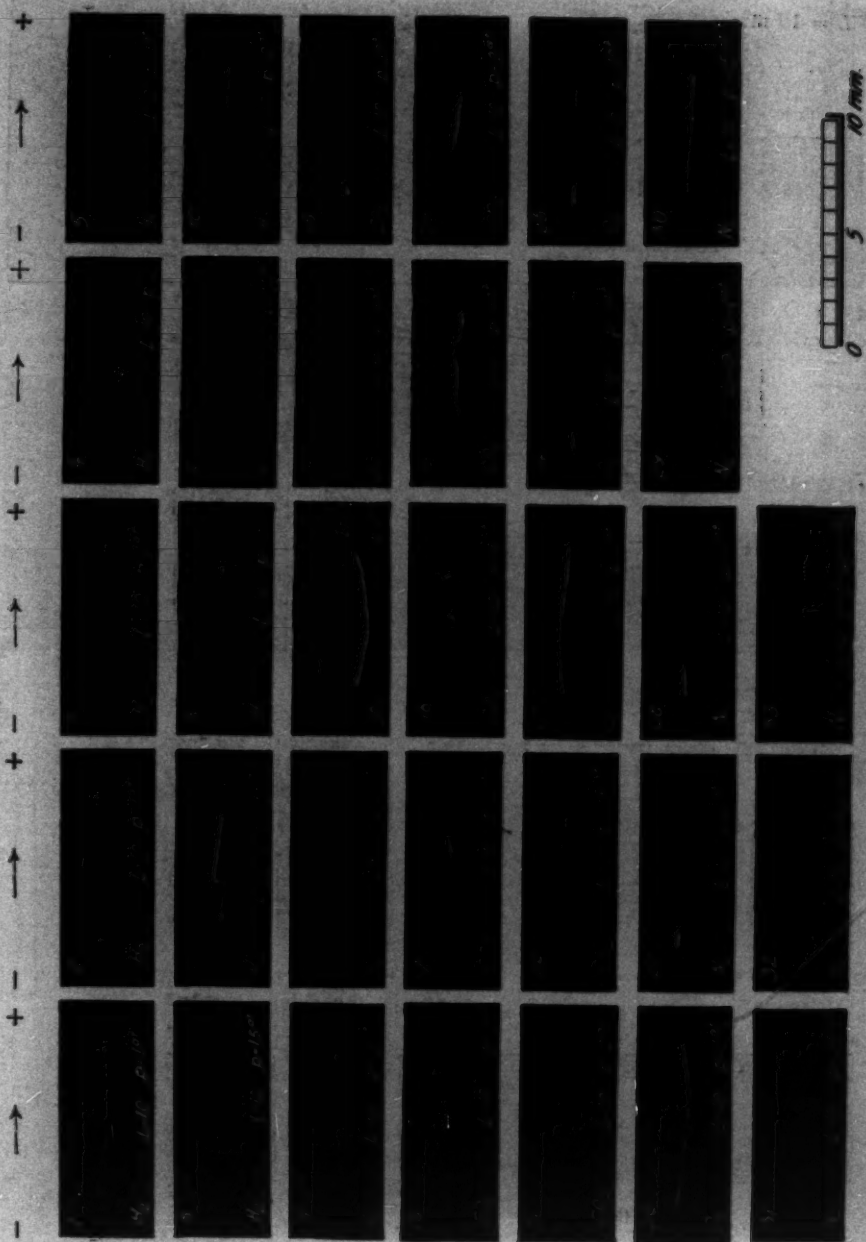
P. O. Pedersen.

OBERLIN COLLEGE LIBRARY.



Funken in atmosphärischer Luft. Nr. 1—17 bei einem Drucke von $p = 400$ mm Hg, Nr. 18—25 bei Drucken von 2,4 bis 5,1 at. In Nr. 1—6 und 18—25 sind die Elektroden rein. Bei den übrigen zeigt ein schwarzer Punkt rechts von dem Elektrodenbilde an, daß dieselbe mit einer dünnen Ölschicht verunreinigt ist.

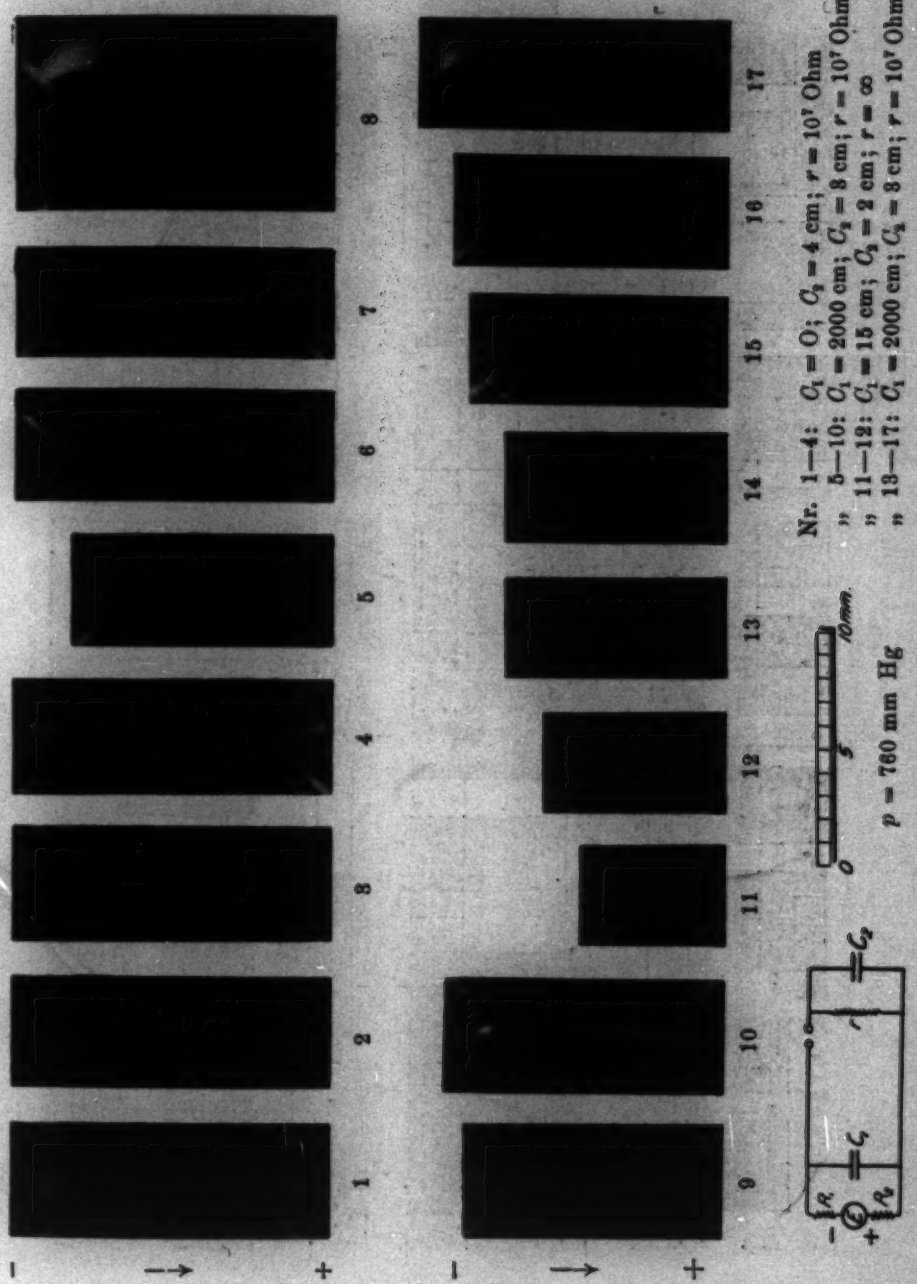
P. O. Pedersen.



Funkenphotographien in verschiedenen Luftarten.

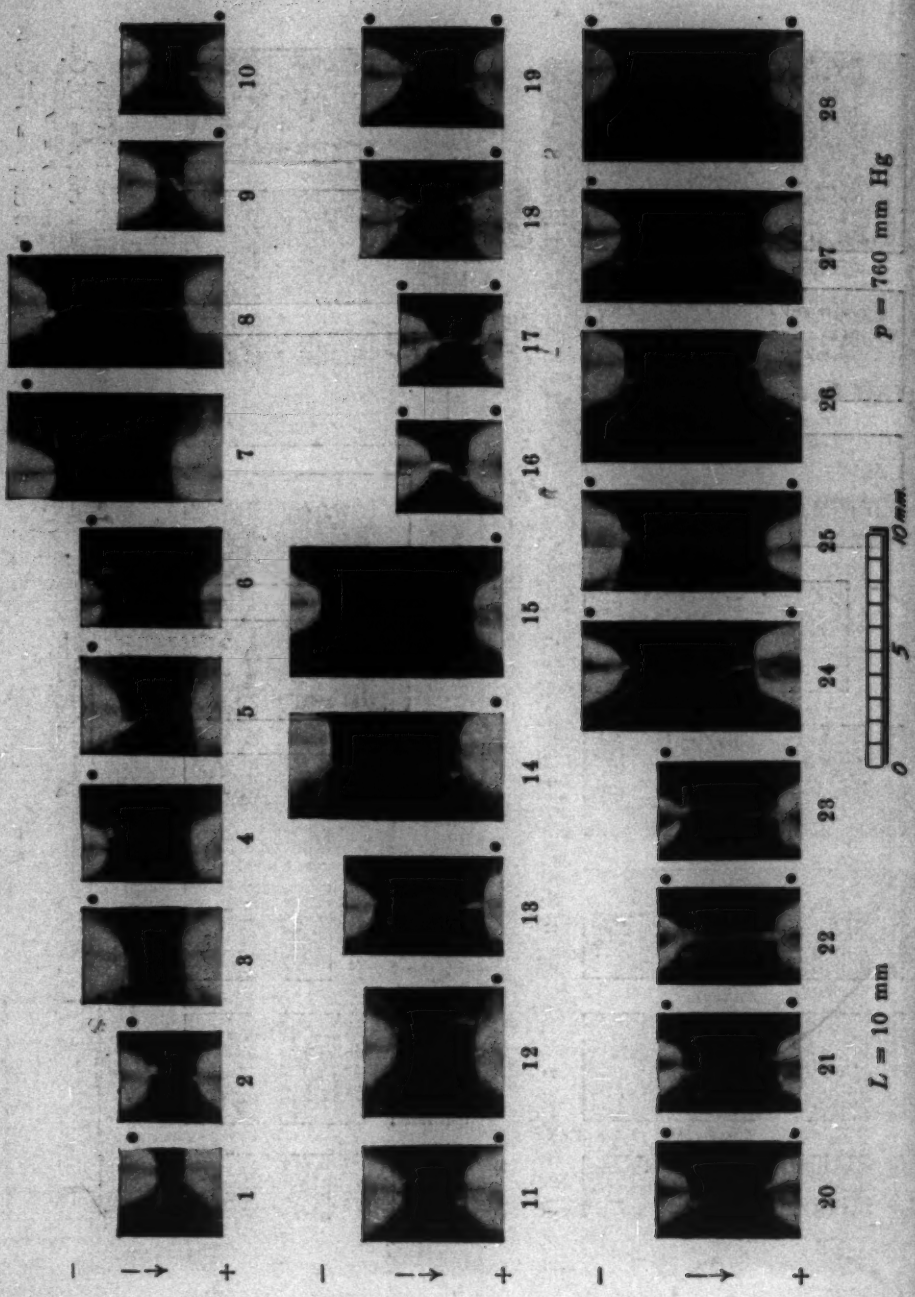
OBERLIN COLLEGE LIBRARY.

P. O. Pedersen.



Photographien von Funken, die sich bei langsam anwachsender Spannung bildeten. $p = 750$ mg Hg. Reine Elektroden.

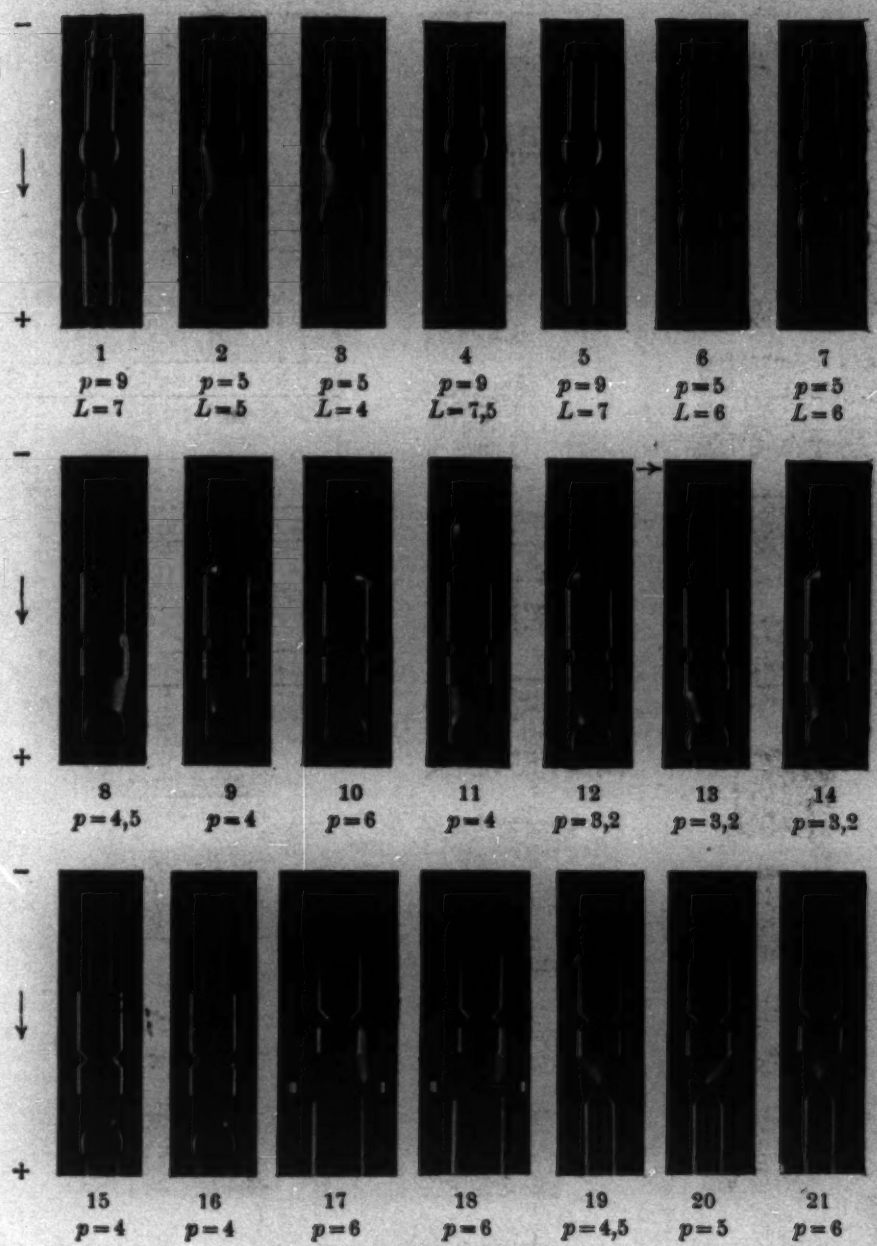
P. O. Pedersen.



Funkenphotographien in atmosphärischer Luft. Eine oder beide Elektroden mit einer dünnen Ölschicht verunreinigt, was durch einen schwarzen Punkt rechts von dem betreffenden Elektrodenbilde bezeichnet ist.

COLLEGE LIBRARY

P. O. Pedersen.



Funkenphotographien in atmosphärischer Luft bei niedrigem Druck.

P. O. Pedersen.